

**UNIVERSITÉ DU QUÉBEC**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT**

**PAR  
CAROLYNE BOURASSA**

**ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA TECHNOLOGIE DES MICROPARTICU-  
LES AVEC LES ZÉOLITES SUR LE TRAITEMENT D'UNE EAU USÉE DE  
DÉSENCRAGE**

**AOÛT 2000**

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## REMERCIEMENTS

Je voudrais d'abord exprimer mes sincères remerciements à mon directeur, le Docteur Claude Daneault ainsi que le Docteur Mohini Sain pour ses conseils dans le domaine des pâtes et papiers. Leur patience et leur soutien m'ont permis de mener à bien ce projet de recherche.

Je veux aussi remercier tous les étudiants qui m'ont côtoyé durant les deux dernières années ainsi que le personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, en particulier Mme Diane Dextrase pour le soutien environnemental.

Finalement, mes remerciements vont au Réseau Canadien des Centres d'Excellence sur les Pâtes Mécaniques pour avoir contribué financièrement à la réalisation de mon projet de recherche.

## RÉSUMÉ

Au cours des deux dernières décennies et plus particulièrement aujourd'hui, la population exige des industries papetières un impact minimal sur ses rejets sur l'environnement. Dans le but d'augmenter la qualité de l'eau recyclée, nous avons utilisé le traitement à l'air dissous afin d'étudier l'influence d'une zéolite de type aluminosilicate de sodium sur les réductions des paramètres chimiques et environnementaux d'une eau provenant d'un désencrage. Les performances des divers zéolites ont été évaluées en déterminant les matières en suspension, les solides dissous, la quantité de carbone total, la turbidité et la demande cationique de l'eau résiduelle.

En comparant les microparticules de zéolite avec des agents chimiques traditionnellement utilisés dans l'industrie comme la bentonite activée, on constate que les résultats obtenus avec l'aluminosilicate de sodium en terme de matières en suspension, quantité de carbone dans l'effluent et la turbidité sont égaux ou inférieurs aux agents chimiques conventionnels. Par contre, au niveau des solides dissous et de la demande cationique, l'aluminosilicate de sodium montrent des performances encourageantes.

En général, les performances de l'aluminosilicate de sodium montrent une réelle possibilité d'exploitation pour le futur. Par contre, il est nécessaire de poursuivre cette recherche pour retirer tous les avantages et bénéfices de cette technologie microparticulaire.

### Mots Clés

Zéolite, microparticule, clarification, floculant, flottation à l'air dissous, matières en suspension, demande cationique, solides dissous, désencrage.

## **TABLE DES MATIÈRES**

<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>ii</b>
<b>RÉSUMÉ.....</b>	<b>iii</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES.....</b>	<b>iv</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>vii</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS.....</b>	<b>x</b>
<b>CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
1.1 Clarification des eaux.....	1
1.2 Hypothèses et objectifs du projet.....	2
<b>CHAPITRE 2 FERMETURE DES CIRCUITS D'EAU.....</b>	<b>5</b>
2.1 Impacts de la fermeture des circuits d'eau.....	5
<b>CHAPITRE 3 CLARIFICATION ET FLOCCULATION.....</b>	<b>9</b>
3.1 Contaminants des vieux papiers.....	9
3.2 Effets des contaminants sur le fonctionnement de la machine à papier.....	10
3.3 La flottation.....	11
3.4 La coagulation-floculation.....	13
<b>CHAPITRE 4 LES MICROPARTICULES.....</b>	<b>18</b>
4.1 Les microparticules.....	18

4.1.1 La bentonite.....	19
4.1.2 Les zéolites.....	19
4.1.2.1 Composition et structure.....	21
4.1.2.2 Capacité échangeuse de cations.....	25
4.1.2.3 Utilisation des zéolites.....	27
<b>CHAPITRE 5 MATÉRIELS ET MÉTHODES.....</b>	<b>31</b>
5.1 Matériels et méthodes.....	31
5.2 Produits utilisés.....	31
5.2.1 L'eau utilisée.....	31
5.2.2 Les produits de flocculation.....	32
5.2.2.1 Activation du zéolite.....	33
5.3 Système de traitement.....	34
5.3.1 Flottation conventionnelle.....	35
5.3.2 Centrifugation.....	35
5.3.3 Flottation par air dissous (FAD).....	35
5.4 Paramètres environnementaux.....	38
5.5 Réduction du contenu en ions métalliques.....	39
<b>CHAPITRE 6 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>41</b>
6.1 Identification de la méthode de traitement.....	41
6.1.1 Flottation conventionnelle.....	42

6.1.2 Centrifugation.....	43
6.1.3 Flottation à l'air dissous.....	44
6.2 Design expérimental.....	44
6.3 Flottation à l'air dissous.....	53
6.3.1 Effet de la décantation et de la flottation à l'air dissous.....	53
6.3.2 Effet de la zéolite en présence d'un flocculant.....	56
6.3.3 Réduction du contenu en ions métalliques.....	59
6.3.4 Effets de la zéolite (aluminosilicate) modifié.....	60
 <b>CHAPITRE 7 CONCLUSIONS.....</b>	 65
7.1 Conclusions.....	65
 <b>CHAPITRE 8 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	 67

## LISTE DES FIGURES

3.1	Principe de flottation naturelle.....	12
3.2	Schéma d'une flottation à l'air dissous.....	12
3.3	Traitement en fonction de la dimension des particules.....	15
3.4	Réaction de la coagulation et de la floculation.....	16
4.1	Structure de la smectite.....	20
4.2	Structure d'une zéolite de type A.....	21
4.3	Structure d'une unité fondamentale d'une zéolite.....	22
4.4	Modèles de structure de zéolite.....	22
4.5	Type de structure de la molécule de zéolite.....	23
4.6	Unité sodalite.....	24
4.7	Réduction des particules colloïdales avec un système bentonite/polymère.....	29
5.1	Flottation à l'air dissous (FAD).....	36
5.2	Système expérimental de flottation à l'air dissous utilisé (FAD).....	37
5.3	Matrice et représentation géométrique d'un design Box-Behnken.....	39
6.1	Trois techniques pour traiter l'eau usée.....	42
6.2	Turbidité et MES en fonction de la pression dans le système FAD.....	45
6.3	Turbidité et MES en fonction de l'air dissous dans le système FAD.....	45
6.4	Turbidité et MES en fonction de la température dans le système FAD.....	46
6.5	Représentation des courbes de réponses pour les MES.....	48
6.6	Représentation des courbes de réponses pour les SD.....	50
6.7	Représentation des courbes de réponses pour la demande cationique.....	52



6.8	Matières en suspension en fonction de la concentration de la zéolite .....	55
6.9	Carbone organique en fonction de la concentration de la zéolite.....	55
6.10	Solides dissous en fonction de la concentration de la zéolite .....	56
6.11	Réduction des MES en fonction de la concentration du flocculant.....	57
6.12	Réduction des solides dissous en fonction de la concentration du flocculant.....	58
6.13	Réduction du carbone organique en fonction de la concentration du flocculant....	59

## LISTE DES TABLEAUX

2.1	Les impacts de la consommation de l'eau.....	7
3.1	Principaux effets des contaminants sur le procédé de désencrage.....	10
4.1	Diamètre des fenêtres et des cavités dans les zéolites.....	26
6.1	Domaine expérimental.....	46
6.2	Analyse de variance pour les MES ( $R^2$ : 90.8%).....	47
6.3	Analyse de variance pour les solides dissous ( $R^2$ : 52%).....	49
6.4	Analyse de variance pour la demande cationique ( $R^2$ : 61%).....	51
6.5	Paramètres initiaux de l'eau industrielle utilisée.....	53
6.6	Effet de la zéolite sur la séquestration de l'ion manganèse.....	60
6.7	Zéolites modifiées dans la flottation à l'air dissous.....	62
6.8	Zéolites modifiées et bentonite dans la flottation à l'air dissous.....	63

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

2,4-BP	2,4-dihydroxybenzophénone
A	Absorbance
ACPP	Association Canadienne de Pâte et Papier
b	Parcours optique en cm
c	Concentration
Ctrl.	Contrôle
DTPA	Diéthylènetriaminepentaacétate
ISO	International Standard Organisation
$k$	Coefficient d'absorption de la lumière
$\lambda$	Longueur d'onde
PCTM	Pâte chimicothermomécanique
PHR	Pâte à haut rendement
PTFE	Poly(tétrafluoroéthylène)
PTM	Pâte thermomécanique
FAD	Flottation air dissoute

## CHAPITRE 1

### INTRODUCTION

#### 1.1 CLARIFICATION DES EAUX

Avec l'apparition des nouvelles normes d'assainissement de l'eau et la tendance à la fermeture des circuits, les industries recherchent des traitements qui leur permettront de répondre aux normes et d'être également compétitif. Les produits actuels dits « écologiques » utilisés pour clarifier les eaux usées des différents procédés de fabrication sont dispendieux et de performance inégale. Pour la clarification de l'eau, les divers composés agissent comme flocculant, coagulant, absorbant ou adsorbant de la matière indésirable. La première stratégie de clarification dans les années 1890 a été l'emploi d'un coagulant combiné à un flocculant. Depuis le début des années 90, des microparticules telles que la bentonite sont utilisées dans quelques industries [1] pour l'adsorption des colloïdes et des matières anioniques. On retrouve la microparticule sous forme, naturelle, synthétique ou activée avec un agent coagulant. La fabrication synthétique du produit et l'activation nécessaire à la performance augmente le coût de production et par conséquent le coût d'opération pour la clarification de l'eau. Plusieurs compagnies continuent à opérer avec des agents chimiques en attendant des produits moins dispendieux.

Depuis le début des années '90, des travaux [2,3] dans les domaines du blanchiment des pâtes et du désencrage des papiers tentent d'utiliser les propriétés adsorbantes des zéolites. Actuellement, ces microparticules sont utilisées dans les détergents à titre de catalyseur [4]. La zéolite est une catégorie de minéral comme la bentonite, mais avec une plus grande porosité au niveau de sa structure. Au niveau chimique, il s'agit d'une structure poreuse avec une bonne capacité d'échange d'ions pouvant adsorber sur sa surface plu-

sieurs polymères à l'intérieur d'une suspension aqueuse, de plus, les zéolites ne représentent aucun danger pour l'environnement [5]. L'un des avantages de l'utilisation de zéolites, dans le traitement des eaux résiduaires d'une papetière est que la concentration résiduaire de zéolite pourrait être utilisée par la suite pour la rétention de charge minérale dans la feuille. Pour être utilisée dans le milieu industriel, la zéolite et le floculant utilisés devront répondre à la nouvelle réalité du marché c'est-à-dire, ne pas interférer dans la fermeture du circuit d'eau.

Le but de la présente étude est d'établir et d'optimiser les paramètres d'utilisation de la zéolite dans le traitement d'une eau blanche en provenance d'une usine de désencrage. Si l'on se réfère à la chimie minérale, les micropores de la zéolite devraient adsorber les colloïdes et les matières en suspension ainsi que les matières dissoutes. La demande cationique devrait également diminuer en fonction de la quantité de matières que la molécule de zéolite peut absorber ou adsorber [6]. L'augmentation de la dimension des particules en suspension ou colloïdales au contact des zéolites permettra d'éliminer par la suite ces particules avec un traitement de flottation à l'air dissous.

Jusqu'à ce jour, aucune recherche n'a été effectuée en utilisant les propriétés des zéolites dans le traitement des eaux de recirculation. Les zéolites sont par contre, à l'étude dans d'autres étapes du procédé, notamment comme agent de rétention ou comme aide au blanchiment. Selon une étude sur l'enlèvement des sucres dans une eau, la performance de l'argile activée est supérieure à 90% par rapport à l'utilisation de la bentonite activée ou d'autres minéraux activés [7].

## **1.2 HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS DU PROJET**

La consommation d'eau fraîche dans une usine est une préoccupation primordiale de nos jours [8]. La recirculation permet de réduire la consommation d'eau fraîche, d'optimiser l'utilisation des produits chimiques et de réduire les rejets au traitement secondaire [9, 10, 11, 12]. Par contre, la recirculation amène des accumulations de matières polluantes

et de composés corrosifs qui affectent la qualité du papier, notamment, les propriétés physiques et optiques. Ces paramètres de qualité sont très affectés par la concentration des matières en suspension, la turbidité et les déchets anioniques résiduels à la fabrication du papier. Les déchets anioniques et les solides dissous sont actuellement au cœur des préoccupations de recherche de l'industrie papetière, pour eux, il devient important de développer des procédés aptes à éliminer le plus de déchets.

Traditionnellement, les polymères cationiques de type polyacrylamide étaient les seuls utilisés. Aujourd'hui, la technologie des systèmes à microparticules est couramment utilisée dans le traitement de l'eau blanche. Les deux systèmes de micro floculation les plus utilisés sont le polyacrylamide-bentonite et l'amidon cationique-silice colloïdale. La zéolite, par contre, est un minéral connu depuis longtemps comme la bentonite, mais dont les qualités de floculant n'ont jamais été évaluées dans le domaine papetier.

L'objectif premier de ce projet vise donc l'utilisation de la zéolite comme une microparticule favorisant la floculation des matières en suspension et colloïdales. Cette technologie de floculation permettra d'accroître l'efficacité de la flottation à air dissous (DAF) pour la clarification d'une eau blanche de désencrage.

Les résultats obtenus avec la zéolite seront comparés avec ceux des agents floculants commercialement utilisés, notamment avec la bentonite activée. Des essais préliminaires seront effectués pour déterminer le niveau de floculation de la zéolite et le choix du polymère cationique. Les paramètres qui seront plus particulièrement évalués sont le pH, la température, le pourcentage d'air dissous et les concentrations des agents chimiques.

L'ordre d'ajout des produits de floculation durant le traitement sera également déterminé pour une meilleure compréhension des mécanismes d'actions. Trois méthodologies de traitement seront évaluées, la flottation conventionnelle, la flottation à l'air dissous et la centrifugation.

La flottation sans addition de produit chimique permettra de comparer les niveaux de performances des divers agents de floculation et par la suite quelques combinaisons d'activation de la zéolite seront étudiées.

## CHAPITRE 2

### FERMETURE DES CIRCUITS D'EAU

#### 2.1 IMPACTS DE LA FERMETURE DES CIRCUITS D'EAU

Toute production industrielle a un impact sur l'environnement : produire à pollution zéro est utopique, mais chacun se doit de produire au niveau de pollution le plus minime possible pour lui. L'usine de BCTMP de Millar Western en Saskatchewan est considérée comme une usine à effluent zéro. Pour la recirculation de leurs eaux, ils utilisent un système d'enlèvement des solides comprenant une sédimentation suivie d'un traitement d'aération/flottation.

L'industrie papetière dispose aujourd'hui de moyens techniques qui lui permettent de résoudre la plupart des problèmes liés à l'environnement. Les efforts réalisés en matière de traitement des eaux se sont beaucoup amplifiés au cours de ces dernières années, permettant de réduire de façon sensible le niveau de pollution des effluents. L'industrie papetière est une grande consommatrice d'eau. Au cours de ces dernières années, des considérations économiques et écologiques ont conduit les usines à gérer les circuits de fabrication : ceci afin de permettre une meilleure répartition des matières premières et une économie d'eau. Des mesures en vue d'économiser l'eau sont en œuvre (accroissement du fonctionnement en circuit fermé, ...). La pollution papetière est inégalement répartie entre la préparation des pâtes (mise en pâte, blanchiment), responsables d'environ 70% de la pollution papetière totale et la fabrication du papier.

La quantité d'eau consommée, par contre, se répercute sur tout le procédé, de la fabrication de la pâte au traitement secondaire des effluents. L'objectif de l'effluent zéro doit donc être viable économiquement et dans la limite de faisabilité pour nos industries papetières [13]. La fermeture des circuits d'eau amène plusieurs bénéfices pour l'environnement par contre un casse-tête industriel en raison des problèmes de corrosion



rapide que créent les ions qui recirculent et s'accumulent indéfiniment dans la boucle [14]. Un circuit fermé oblige l'utilisation de produits chimiques moins polluants, biodégradables et pouvant être facilement éliminés de la boucle.

La réduction de la consommation d'eau amène une réduction de la consommation de produits chimiques par la récupération et un gain d'énergie à la source. L'eau recirculée en provenance de la machine à papier n'est donc pas acheminée au traitement secondaire, ce qui réduit les coûts d'opération du traitement et permet de hausser la capacité de production de l'usine. Deuxièmement, une recirculation de l'eau blanche offre à l'industrie une indépendance par rapport à cette ressource naturelle et permet éventuellement de répondre à la problématique du manque d'eau potable qui pourrait surgir dans les années futures. La recirculation permet également aux usines d'utiliser au maximum la matière première (lignocellulosique, produits chimiques). Cette façon japonaise de recyclage complet des matières premières amène des économies au niveau de la gestion des déchets [15].

La recirculation n'a pas que des avantages, la présence accrue d'ions métalliques dans le système d'eau blanche provoque la corrosion des matériaux métalliques. L'augmentation de la matière colloïdale et dissoute (organique, inorganique) perturbent également l'équilibre chimique, cette situation crée un entartrage des systèmes et la formation de mousse [16]. L'augmentation des résidus anioniques et cationiques sont aussi responsables de la baisse de qualité du papier et de la croissance bactérienne dans le procédé de fabrication du papier. La fermeture des circuits entraîne, par conséquent, une augmentation de la concentration en matières organiques et minérales ce qui influe sur la demande chimique en oxygène [17]. Cette matière organique s'agglomère et forme la poix colloïdale qui se dépose sur les toiles des machines à papier et réduit la résistance du papier [18]. D'autres impacts de la fermeture de circuits sont présentés dans le tableau 2.1 avec les avantages et inconvénients qu'ils encourrent.

Au cours des dernières années la consommation d'eau a diminué de 27% par rapport à 1975 et de 70% par rapport à 1959. En moyenne une usine utilisait 130 m<sup>3</sup> d'eau/tonne de papier fabriqué en 1968, 90 m<sup>3</sup> d'eau/tonne en 1974 et aujourd'hui elle en utilise 20 m<sup>3</sup> d'eau/tonne de papier. Ces quelques 20 mètres cube qu'il reste à gagner demandent un effort considérable et posent plusieurs problèmes aux industriels et aux chercheurs [19].

**Tableau 2.1 Les impacts de la consommation de l'eau [19].**

Impact	Avantages	Inconvénients
Réduction de l'apport d'eau et du débit de l'effluent	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <i>Économies :</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>a) d'eau d'appoint</li> <li>b) de matières premières</li> </ul> </li> <li>- <i>Réduction de la taille des unités de traitement des effluents et/ou augmentation de leur efficacité</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Problème de l'augmentation de la concentration en matières polluantes des eaux quand il n'y a pas de traitement externe</li> </ul>
Augmentation de la température des circuits	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <i>Égouttage amélioré</i></li> <li>- <i>Diminution de l'énergie au niveau préparation pâtes et séchage</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Augmentation des boues</li> <li>- Problème pour le collage</li> <li>- Capacité réduite des pompes à vide</li> </ul>
Augmentation de la concentration en matières dissoutes et en fines	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <i>Aucun</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rétention plus faible</li> <li>- Corrosion plus forte</li> <li>- Augmentation des boues</li> <li>- Augmentation du moussage</li> <li>- Problèmes d'odeurs</li> <li>- Égouttage diminué</li> <li>- Caractéristiques physiques du papier plus basses</li> </ul>

Les anciennes usines demandaient des investissements technologiques et économiques non viable. Seules les nouvelles constructions d'usines peuvent le rentabiliser rapidement.

Une chaîne de traitement d'effluents aqueux se construit en fonction de la nature des polluants à éliminer et des objectifs de qualité recherchés. Les principales opérations unitaires mises en œuvre font appel à des procédés mécaniques, physiques, chimiques ou biologiques. Compte tenu des coûts des divers traitements, l'industrie papetière utilise au maximum les procédés physiques (décantation, flottation, filtration etc.), les procédés chimiques (coagulation, floculation, précipitation etc.) et, en dernier lieu les procédés biologiques ( lits bactériens, boues activées etc.) pour traiter leurs eaux résiduaires. La fermeture des circuits engendrera de nouveaux problèmes et les traitements de l'eau blanche devront être adaptés au procédé de fabrication.

Tel que mentionné précédemment, il existe plusieurs traitements disponibles pour diminuer la quantité de matières indésirables. Les traitements biologiques sont utiles pour respecter les normes et règlements concernant les composés oxydables qui constituent la fraction majeure de la pollution. Les procédés physiques permettent de séparer des molécules ou des espèces ioniques indésirables ou économiquement récupérables. Les procédés mécaniques et biologiques ayant des limites inhérentes à leur nature même, il est nécessaire de faire appel à des procédés chimiques pour parfaire les traitements [20]. Tous ces procédés sont souvent externes à la fabrication du papier, la fermeture des circuits entraînera une augmentation de la charge de l'eau blanche, un procédé pouvant permettre de clarifier l'eau blanche tout en incorporant les matières dissoutes, colloïdales, les fines, etc..., dans la feuille se veut un procédé d'avenir dans l'industrie des pâtes et papiers. Le choix du traitement de clarification à appliquer est basé sur la caractérisation de l'eau à traiter.

## CHAPITRE 3

### CLARIFICATION ET FLOCULATION

#### 3.1 CONTAMINANTS DES VIEUX PAPIERS

La consommation de fibres recyclées pour la fabrication de papier journal, de papiers pour usages sanitaires ou domestiques et de papier impression-écriture oblige les compagnies à puiser dans des sources de vieux papiers de moindre qualité. Il s'ensuit une utilisation accrue de papiers plus contaminés. De plus, le problème des contaminants est appelé à s'aggraver, car la tendance à la fermeture des circuits d'eau blanche provoque une augmentation marquée de la concentration de contaminants. Nombre de ces contaminants sont des produits qui entrent dans la composition normale d'un papier de qualité. Ces additifs aboutissent dans le circuit de désencrage et ont des répercussions sur l'équilibre physico-chimique de tout le système. Les contaminants peuvent être regroupés en cinq grandes catégories :

- a) les encres,
- b) les produits de couchage,
- c) les additifs
- d) les contaminants externes,
- e) les ions métalliques et non métalliques

Le tableau 3.1 fait ressortir les effets négatifs des contaminants présents lors du désencrage des vieux papiers et cartons.

Certains contaminants (encres, colles, fibres cassées, latex, fines etc.) que renferment la pâte désencrée peuvent être éliminés par un classage, les autres sont trop petits, de formes particulières ou encore déformables et leur enlèvement nécessite des étapes d'épuration ou de flottation.

**Tableau 3.1 Principaux effets des contaminants sur le procédé de désencrage [21].**

<b>Effets des contaminants</b>
Réduction de la qualité des papiers produits
Réduction du rendement de la machine à papier
Problèmes de glissement du papiers sur les bobineuses
Formation de dépôts
Problèmes d'abrasion
Augmentation de la coloration
Augmentation des exigences pour le traitement des déchets
Augmentation de la formation de mousse

### **3.2 EFFETS DES CONTAMINANTS SUR LE FONCTIONNEMENT DE LA MACHINE À PAPIER**

Dans des conditions idéales de fonctionnement de la partie humide de la machine à papier, les fibres vierges sont en suspension dans une eau blanche contenant des quantités équilibrées de matières solides en suspension, de colloïdes et de matières dissoutes. L'addition de fibres secondaires introduit une quantité supplémentaire de matières solides dissoutes ou en suspension et de colloïdes dans le procédé.

Bien que les installations d'épuration situées en amont de la machine à papier permettent de traiter ces fibres, il n'en demeure pas moins qu'une certaine proportion des matières solides ajoutées sont acheminées à la machine à papier, avec très souvent des conséquences défavorables.

La tendance à pousser plus loin la fermeture des circuits d'eau a pour conséquence une accumulation des matières solides dissoutes, tant en concentration qu'en variété [22]. Si la concentration en matières dissoutes augmente trop, les équipements seront sujets à des problèmes d'égouttage; il peut se produire des bouchons aux sorties des tamis. Pour

réduire cette concentration, il faut évacuer ces matières du circuit des eaux blanches et remplacer l'eau perdue par de l'eau fraîche.

Il est possible d'améliorer l'élimination des contaminants résiduels en perfectionnant le procédé par des moyens mécaniques. Il est aussi possible de modifier le procédé par une approche chimique :

- 1) En désactivant la surface des contaminants afin de limiter la formation d'amas de particules dans le circuit des eaux blanches;
- 2) En forçant les particules de contaminants à se déposer sur la fibre par suite d'une modification des charges superficielles;
- 3) En dispersant les contaminants grossiers, pour favoriser leur émulsification;
- 4) En agglomérant les particules afin d'en accroître la taille en vue de leur élimination par des moyens mécaniques ou chimiques;
- 5) En agglomérant les particules afin d'en accroître la taille en vue de leur incorporation dans la masse fibreuse.

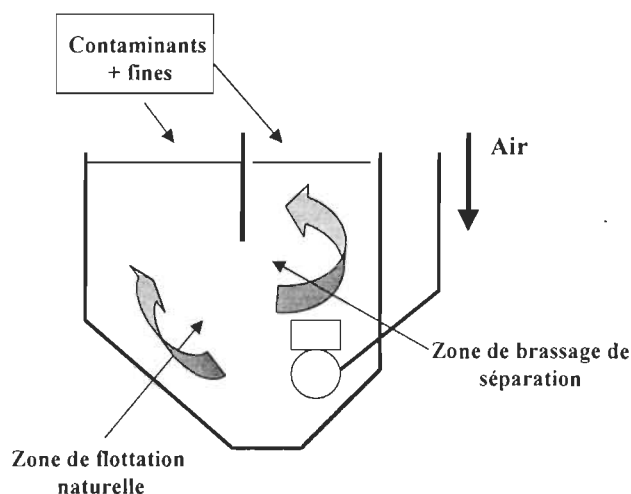
L'un des objectifs de l'utilisation des zéolites, pour le traitement des eaux blanches d'un procédé de désencrage, est effectivement d'accroître la taille des particules fines pour les incorporer dans la feuille de papier.

### **3.3 LA FLOTTATION**

La flottation est un procédé de séparation à trois phases (solide-liquide-gaz) qui s'applique à des particules dont la masse volumique est inférieure à celle du liquide qui les contient. La flottation tire parti de l'aptitude qu'ont certaines particules solides (ou liquides) à s'unir à des bulles de gaz pour former des agrégats « particule-gaz » moins denses que le liquide dont elles constituent la phase dispersée.

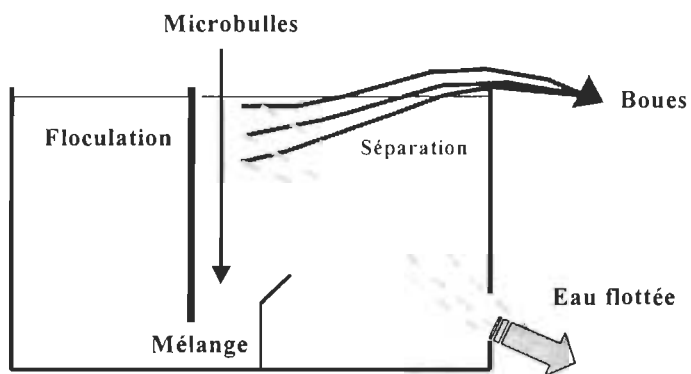
Il existe deux types de flottation, l'une dite naturelle et l'autre flottation par microbulles [23]. La flottation naturelle est favorisée par l'insufflation de bulles d'air au sein de la

masse liquide. Ce procédé concerne en particulier la séparation de particules solides dispersées dans un liquide chargé (eau résiduaire). La cellule de flottation comporte généralement deux zones, l'une de brassage et d'émulsion, l'autre, plus calme de flottation proprement dite. L'air est insufflé par des diffuseurs à moyennes bulles (0.2 à 2 mm) provoquant une turbulence de façon à séparer les particules lourdes, minérales ou organiques (figure 3.1). Un tel système est à la base du désencrage par flottation.



**Figure 3.1 Principe de flottation naturelle**

La flottation par microbulles (figure 3.2) utilise de l'air dispersée avec production de bulles d'air très fines ou microbulles de 40 à 70 microns de diamètre, semblables à celles présentes dans l'eau débitée par le robinet d'un réseau sous forte pression.



**Figure 3.2 Schéma d'une flottation à l'air dissous [23]**

La pressurisation constitue la technique de production des microbulles la plus répandue. Les bulles sont obtenues par détente d'une solution enrichie en air dissous sous une pression de quelques bars. La capacité d'exercer une différence de pression entre la cellule de traitement et l'organe de pressurisation a une influence déterminante sur la qualité des bulles produites.

Cette méthode comprend trois phases. Une de formation de petites bulles de gaz, la seconde lors de l'attachement des bulles de gaz aux matières en suspension et une dernière phase où on retrouve la séparation des matières en suspension de l'eau usée. Le système est utilisé avec une certaine pression pour soulever les diverses matières. La mousse formée sur le dessus du système doit être par la suite enlevée. L'efficacité de cette méthode de séparation des solides dissous dépend principalement de l'ajout d'agent flocculant et de la pressurisation.

### **3.4 LA COAGULATION-FLOCCULATION**

Les procédés mécaniques et biologiques ayant des limites inhérentes à leur nature même il est nécessaire de faire appel à des procédés chimiques pour parfaire les traitements. Une partie des polluants des eaux d'origine industrielle est sous forme de suspension colloïdale avec de faibles tailles de particules.

La coagulation consiste à introduire dans l'effluent à traiter un produit capable de décharger les colloïdes généralement électronegatifs.

La floculation est l'agglomération des colloïdes déchargés. Un flocculant est donc surtout un composé qui a une action de pontage interparticulaire.

Compte tenu de la charge négative des particules colloïdales contenues dans les eaux, les principaux coagulants sont des cations ajoutés sous forme de produits minéraux comme le sulfate et le chlorure d'aluminium, la chaux combinée au sulfate d'aluminium.



Les flocculants les plus utilisés sont des polyélectrolytes c'est à dire des macromolécules possédant des groupes anioniques ou cationiques. On peut classer les flocculants en flocculants naturels ou synthétiques. Parmi les flocculants naturels on trouve de l'amidon de maïs et des amidons modifiées. Les flocculants synthétiques sont des polyélectrolytes cationiques qui peuvent supplanter les cations métalliques, les plus utilisés sont les polyacrylamides, les copolymères acrylate-acrylamide et les polyéthylène oxydes.

Les eaux usées du désencrage sont caractérisées par de fortes charges, un pH alcalin et une turbidité de couleur grisâtre. La matière organique est importante et se retrouve sous forme de colle, de latex, de produits hydrolysés et de fines. Les contaminants inorganiques présents sont en majorité des pigments (encres) et des produits chimiques à caractère minéral (silice etc.) utilisés dans le procédé.

Le traitement des effluents aqueux peut s'effectuer de trois façons :

- 1) Traitement physico-chimique ou traitement primaire
- 2) Traitement biologique ou traitement secondaire
- 3) Traitement tertiaire ou décoloration

Le paramètre principal pour un traitement physico-chimique ou biologique est la charge totale de l'eau, tandis que le paramètre de décision entre les différents traitements physico-chimique est la dimensions des particules (figure 3.3). Dans notre étude, le traitement qui a retenu notre attention est la flottation à l'air dissous (FAD) qui possède un taux d'enlèvement de la matière en suspension supérieur à 90% [24]. De plus, le traitement de flottation à l'air dissous est favorisée au niveau des coûts de construction et d'opération.

Dans un procédé de flottation, l'ajout de flocculant est utile si l'on désire extraire efficacement la totalité des matières en suspension et colloïdales. Le choix d'un flocculant (anionique, cationique, non ionique) adéquat devient donc obligatoire au bon fonctionnement du système, car ce sont ces liens ioniques qui permettent aux floccs de bien se

former. Dans le domaine des pâtes et papiers, les agents flocculants les plus utilisés sont l'alun, les silicates et la bentonite [26]. Des polymères cationiques sont également utilisés comme aide à la coagulation ou agent de pontage [27]. Au cours du processus de coagulation, on veut réduire les forces électrostatiques des particules à leur plus simple expression par l'addition d'un agent coagulant.

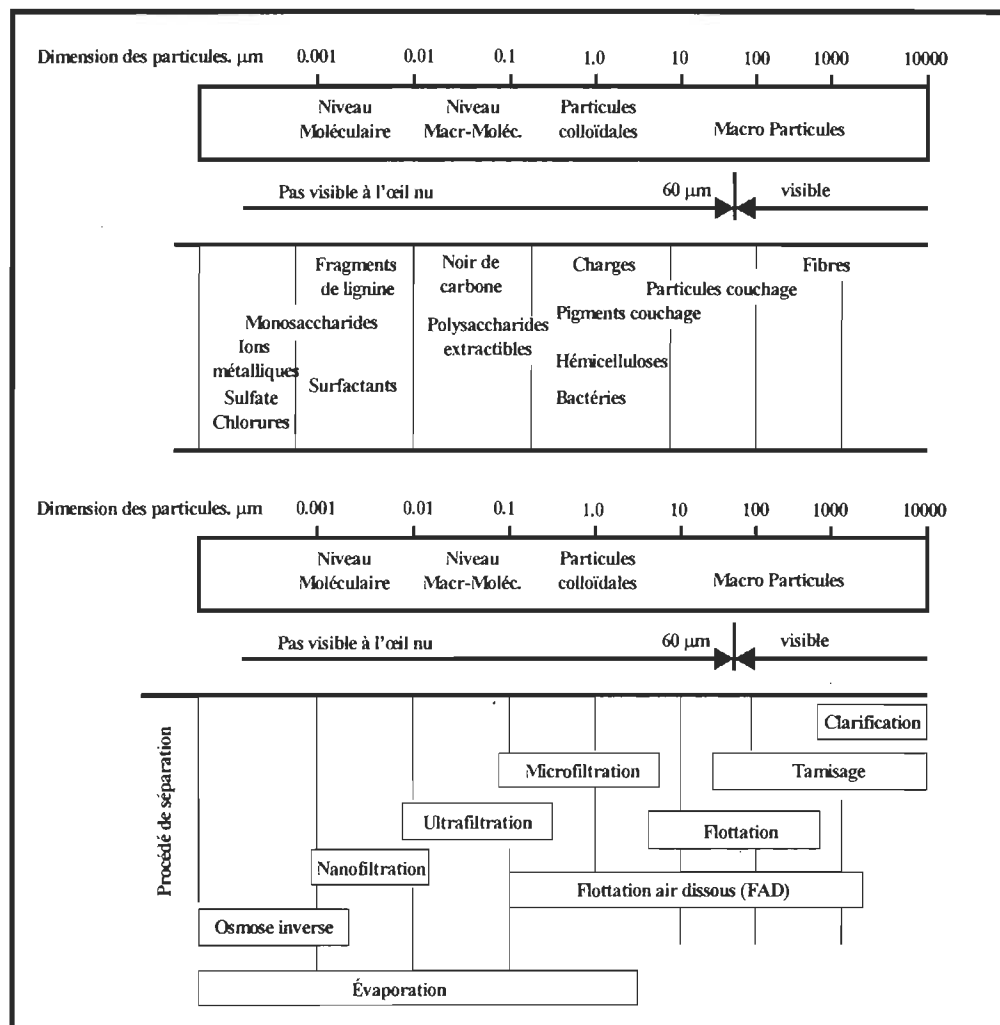
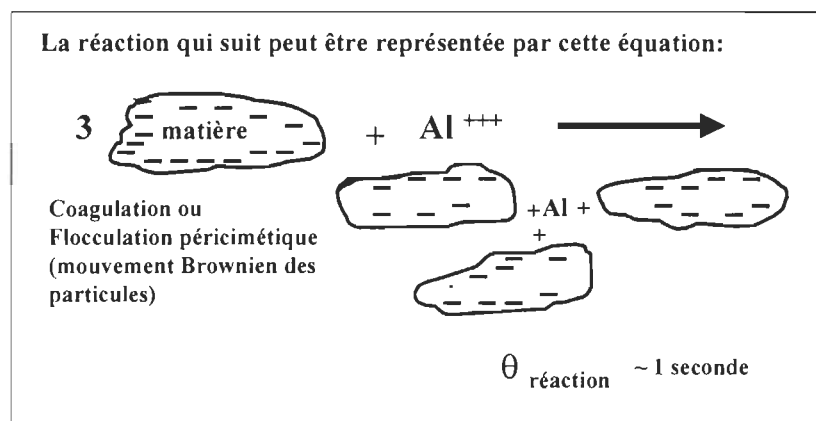


Figure 3.3 Traitement en fonction de la dimension des particules [25].

Cette étape neutralise les charges électriques sur le pourtour des matières dissoutes et colloïdales. Lorsque les forces électrostatiques ont disparues, la force de l'attraction des masses (loi de Newton) et les forces de van der Waals peuvent agir et les particules vont

s'agglomérer (figure 3.4). La floculation est nécessaire afin d'augmenter les dimensions des particules présentes pour une flottation maximale [28], sinon la grosseur des particules est inférieure au diamètre des microbulles et le mécanisme d'élévation ou de flottation s'avère impossible, il y a alors décantation.



**Figure 3.4 Réaction de la coagulation et de la floculation [26]**

La flottation à l'air dissous (FAD) consiste à insuffler de l'air, sous une pression élevée, dans un circuit d'eau dérivée ou recirculée, afin d'obtenir un écoulement d'eau sursaturée d'air. Lorsque celle-ci est introduite dans l'effluent, la pression est abaissée à la pression atmosphérique et l'air est libéré sous forme de micro bulles. Ces bulles se fixent aux contaminants présents dans l'eau, abaissent leur masse volumique effective et aident à leur séparation. Les paramètres les plus importants [29, 30] en vue de l'élimination des contaminants par flottation à l'air dissous sont :

- a) La pression
- b) Le débit d'eau recyclée,
- c) Les matières en suspension (MES) dans le fluide
- d) La grosseur des bulles
- e) La dispersion
- f) Addition des agents flocculants

Afin de traiter adéquatement les différents types d'effluents, on dispose actuellement de trois stratégies d'action. On peut utiliser seulement un flocculant cationique ayant une charge ionique de faible à moyenne. Le type d'agent flocculant dépend du pH, de la conductivité et de la charge anionique de l'eau usée à traiter. Cette approche à faible coût est simple d'utilisation, mais a un pouvoir limité sur la capacité d'agglomérer les fibres et les fines. Deuxièmement, on peut employer un double agent, soit un flocculant cationique suivi d'un flocculant anionique. Cette méthodologie permet à l'agent cationique de s'accrocher à la charge anionique en la neutralisant. Les charges cationiques résiduelles sont attirées par l'agent anionique. Cette stratégie est populaire en raison de sa flexibilité. La complexité de la méthode est augmentée par l'ajout de deux produits ainsi que le coût de la clarification. La troisième approche consiste à utiliser deux agents flocculants cationiques qui auront le pouvoir de capter toutes les charges disponibles. Les mêmes avantages et inconvénients sont retrouvés qu'avec la seconde méthodologie.

Dans notre projet, nous privilégions une approche avec la technologie des microparticules (zéolites). De la même façon, on peut employer trois méthodologies. En premier lieu, la microparticule peut traiter efficacement les eaux usées. Dans le cas contraire, le jumelage avec un agent de floculation cationique devient nécessaire ou l'activation par imprégnation de la microparticule par un flocculant.

Notre étude sur l'utilisation technologique des microparticules pour la clarification de l'eau usée s'appuie sur les caractéristiques même des zéolites. Nos expérimentations sont basées sur la propriété adsorbante des zéolites, mais aussi sur leur capacité à subir une modification de leur composition chimique. La molécule de zéolite peut être modifiée par un traitement chimique adéquat et être activée par l'adsorption sur la surface d'un agent flocculant [31, 32].

## CHAPITRE 4

### LES MICROPARTICULES

#### 4.1 LES MICROPARTICULES

Il existe différentes méthodes qui permettent de débarrasser l'eau brute des matières en suspension et de produire une eau convenant à un usage domestique ainsi qu'à la plupart des usages industriels. On trouve parmi les matières en suspension des solides de grandes dimensions qui peuvent se déposer d'eux-mêmes par gravité et des particules de nature colloïdale, qui ne peuvent pas se décanter. On élimine d'ordinaire ces matières par coagulation et floculation. La coagulation est un procédé de déstabilisation par neutralisation de la charge. Une fois neutralisées, les particules ne se repoussent plus et peuvent s'agglomérer. La coagulation est nécessaire pour éliminer les matières en suspension de nature colloïdale. La floculation permet aux particules déstabilisées ou coagulées de s'agglomérer et de former de gros agrégats appelés « floccs » qui pourront par la suite être éliminés par flottation.

L'utilisation de la technologie des microparticules est bien connue dans le traitement des eaux usées, les systèmes avec de la bentonite sont les plus connus. Dans le domaine des pâtes et papiers, ceux-ci sont utilisés pour l'absorption et la rétention des particules colloïdales, la réduction des particules en suspension et le contrôle de la poix et des contaminants (stickies).

L'objectif visé par l'industrie papetière par l'utilisation de ces systèmes microparticules est d'avoir une eau blanche plus propre qui engendrait une amélioration de la productivité de la machine à papier (runnability). Dans le cadre de cette étude, nous voulons regarder la possibilité d'utiliser un système de microparticule dont la partie inorganique est une zéolite. La versatilité de la molécule est une caractéristique physico-chimique importante dans le développement de cette technologie.

Une étude récente a montré qu'il est possible d'utiliser un zéolite avec un cation d'hexadécyltriméthyl ammonium (HDTMA) pour traiter une eau blanche d'un procédé thermomécanique [33]. Dans le domaine du désencrage, les travaux de Sain et al. [31] ont montré que la zéolite pouvait agir comme cofacteur dans un système à microparticules et générer dans l'effluent moins de DCO, de turbidité et de matières dissoutes.

#### **4.1.1 La bentonite**

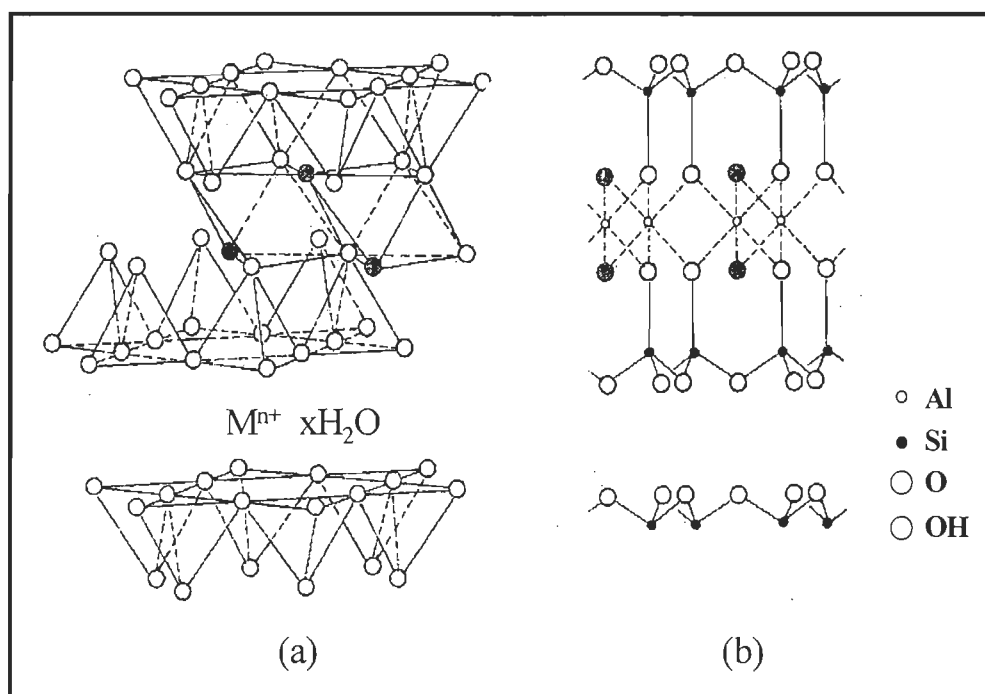
La bentonite appartient à la catégorie de minerais naturels de la même famille argileuse que la zéolite, elle est d'origine hydrothermale, de formes irrégulières, et se présente en diverses couleurs allant du blanc au noir. Le plus commun des bentonites est de couleur jaune. Son apparence cireuse est due à sa composante minérale principale, la smectite. Bien que la smectite entre aussi dans la composition de certaines zéolites, on la retrouve en plus grande quantité dans la bentonite. La bentonite est formée principalement d'unités de montmorillonite et de beidellite. La structure de la smectite (figure 4.1) est formée de couches parallèles de silicate tétraédral ( $\text{SiO}_4$ ) et d'aluminate octaédral ( $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ ). Cette bentonite a la propriété de pouvoir gonfler ou s'hydrater dans l'eau, ce qui lui confère des propriétés d'adsorption des matières chargées négativement, colloïdales et dissoutes.

La plupart des bentonites ont une abondance d'ions  $\text{Ca}^+$  dans leur structure d'où leur capacité à créer des liens ioniques. Ces propriétés lui confèrent une valeur commerciale élevée dans le domaine de la décoloration des huiles, dans la fabrication de catalyseurs et comme adsorbant chimique ou elle peut être utilisée comme résine échangeuse d'ion.

#### **4.1.2 Les Zéolites**

Les zéolites sont depuis longtemps utilisées comme échangeuse de cations pour adoucir l'eau et comme tamis moléculaire afin de séparer des molécules de formes et de tailles différentes. Le rôle catalytique des zéolites est également utilisé dans le craquage de

produits pétroliers. Environ 40 zéolites naturelles ont été découverts jusqu'à présent et la mise au point de 130 catalyseurs ont pu être synthétisées.

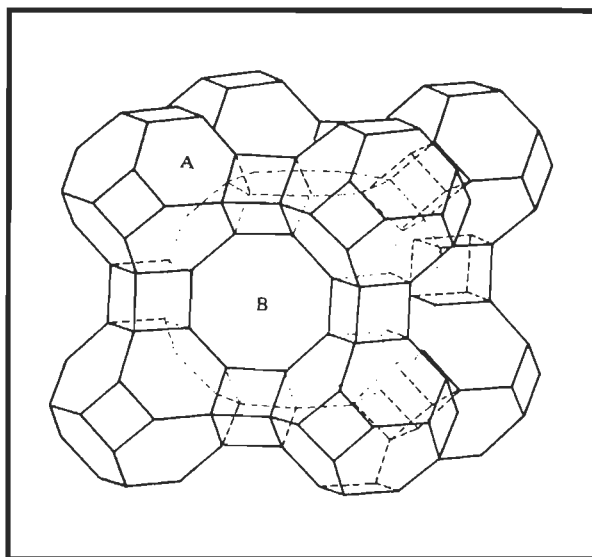


**Figure 4.1** Structure de la smectite, (a) structure oxygène/hydroxyle, (b) positions de l'aluminium et de la silice [34]

C'est le Baron Axel Cronstedt, minéralogiste suédois, qui a décrit et intégré pour la première fois les zéolites comme un groupe minéralogique distinct. Il avait remarqué que ces minéraux chauffés au chalumeau, sifflaient et bouillonnaient et les a, alors nommés zéolites, issus du grec *zeo*, qui bout et *lithos*, pierre [34].

Les zéolites sont à base de silicates naturels ou synthétiques complexes de certaines roches volcaniques (figure 4.2). Elles constituent une classe d'aluminosilicates cristallisés avec un squelette anionique rigide. Cette structure comporte des canaux et des cavités bien définis. Les cavités contiennent des cations métalliques ( $Na^+$ ,  $K^+$ , etc.) et des molécules échangeables (ex. : eau dans les zéolites naturelles). Dans le cadre de ce projet,

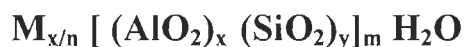
nous utiliserons cette capacité échangeuse pour réduire la quantité des solides dissous et colloïdaux dissous dans l'eau.



**Figure 4.2 : Structure d'une zéolite de type A [34].**

#### 4.1.2.1 Composition et structure

La formule générale de composition d'une zéolite est :

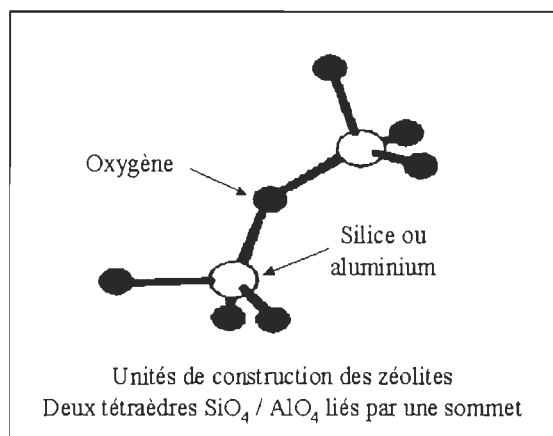


où les cations M de valence n neutralisent les charges négatives du squelette aluminosilicate.

Les unités primaires des zéolites sont des complexes tétraèdres de  $(SiO_4)^{4-}$  et de  $(AlO_4)^{5-}$  reliés par un pont oxygène (figure 4.3). C'est ce complexe formé de cations  $Si^{4+}$  ou  $Al^{3+}$  en liaison avec quatre oxygènes qui procure les propriétés physiques et chimiques des différents types de zéolites. En effet, on peut retrouver différentes caractéristiques physico-chimiques selon la composition du cristal de silicate. Les tétraèdres silicium-oxygène sont électriquement neutres lorsqu'ils sont dans un réseau tridimensionnel comme le quartz. La substitution de silicium par l'aluminium dans une telle structure

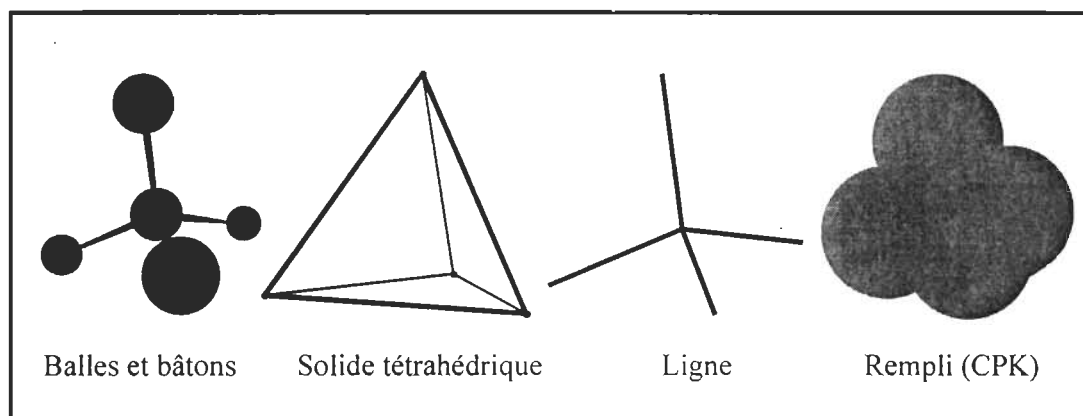


crée un déséquilibre au niveau des charges électriques ce qui nécessite par la suite une charge positive pour compenser. La charge positive est amenée par le cation échangeable à l'intérieur de la zéolite.



**Figure 4.3 : Structure d'une unité fondamentale d'une zéolite [34].**

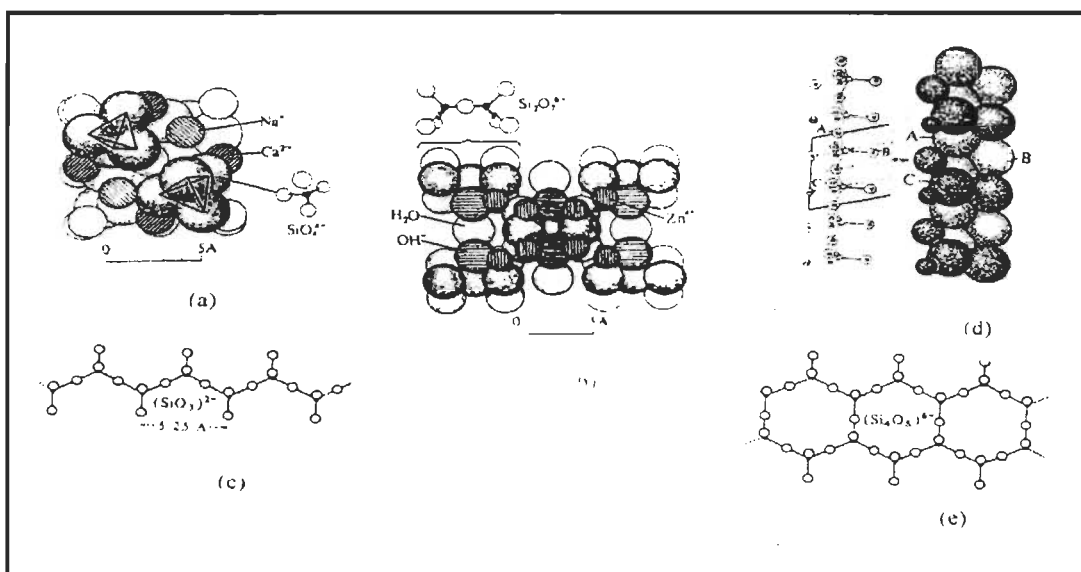
La structure de la zéolite peut être représentée par quatre modèles de structures soit selon une structure solide (tétraèdre, octaèdre ou cubique), selon une structure en ligne, une en modèle CPK ou selon une structure en balles et bâtons (figure 4.4).



**Figure 4.4 : Modèles de structure de zéolites.**

Les différentes structures peuvent se retrouver sous forme d'îlot où les tétraèdres formés des cations et des oxygènes ne sont pas liés les uns aux autres (figure 4.5a), entre ces tétraèdres on peut retrouver des ions comme le  $\text{Ca}^{++}$  et le  $\text{Na}^+$ . Deuxièmement, on peut

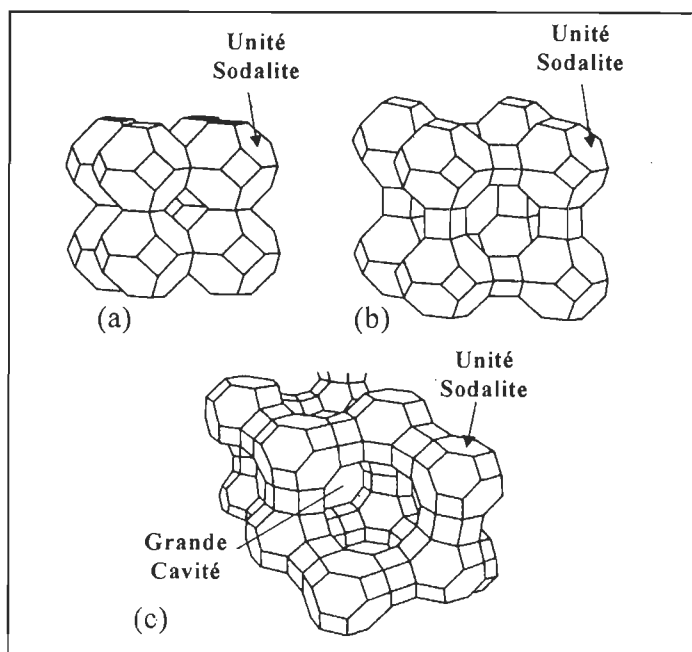
retrouver des structures en groupes isolés ou complexés, soit deux molécules ou plus de  $\text{SiO}_4$  qui se lient pour former des groupes polyanioniques (figure 4.5b). Lorsqu'un atome d'oxygène est partagé entre deux groupes, la structure de la zéolite devient moins stable. Troisièmement, la structure peut être sous forme de chaîne, les molécules forment des chaînes simples ou doubles qui sont reliées par des groupements OH (figure 4.5c et d). Quatrièmement la structure de la zéolite peut être disposée en feuilles ou en plaques (figure 4.5e). Cette forme de zéolite est composée d'une liaison aux trois coins du tétraèdre avec des tétraèdres voisins, ce qui forment une plaque très stable. La dernière structure possible crée un cadre en trois dimensions, cela se produit quand tous les oxygènes du tétraèdre sont mutuellement partagés entre les différents cristaux de la molécules.



**Figure 4.5 : Type de structure de la molécule de zéolite, (a) en îles, (b) en groupe isolés, (c) en chaînes, (d) en feuille et (e) en cadre.**

Beaucoup de zéolites ont des structures basées sur une unité secondaire formée de 24 tétraèdres de silicium ou d'aluminium. La réunion des cycles de 4 à 6 tétraèdres ainsi formés ressemble à un panier. Cette structure est appelée octaèdre tronqué ou unité sodalite (figure 4.6). C'est l'arrangement des unités sodalite (cage  $\beta$ ) et du rapport Si/Al

qui influencent la grandeur et la quantité des cages ou pores. Le cycle à huit tétraèdres forme de grandes cavités.



**Figure 4.6 : Unité sodalite [34].**

Le rapport Si/Al influence les caractéristiques de la zéolite et permet ainsi de classer les différentes structures rencontrées. Lorsque le rapport Si/Al est de 1 dans la structure cristalline, les atomes de Si et de Al alternent strictement dans la molécule. Le changement de rapport Si/Al de la zéolite change sa teneur en cations, moins il y a d'aluminium, moins il y a de possibilités d'échanger des cations. Les zéolites les plus riches en silicium sont hydrophobes et manifestent une affinité pour les hydrocarbures. Dans le traitement de l'eau, le rapport doit être équilibré afin d'éviter l'hydrophobie des molécules riches en silicium.

Les zéolites peuvent donc se retrouver sous diverses formes, lorsqu'on additionne les formes naturelles et synthétiques des zéolites, le nombre de possibilités est immense. Malgré cette grande diversité, on peut faire ressortir quelques caractéristiques physico-chimiques générales des zéolites. Tout d'abord, pour une particule qui mesure de 1 à 10

microns. La surface adsorbable peut être un million fois plus élevée. En effet, pour une molécule de 1 micron de diamètre, il y a une surface adsorbante disponible de  $3\text{m}^2/\text{gramme}$  de zéolite. Pour l'ensemble des zéolites, on retrouve généralement une basse densité de 1.9 à 2.3 g/cc, une dureté moyenne de 4 à 5 mohs et une bonne capacité d'expansion thermique.

Pour ce qui est des propriétés optiques, les zéolites sont généralement translucides à l'état pur, de couleur bleue en présence d'eau, elles sont également dotées d'une capacité luminescence importante.

En ce qui concerne la conductivité électrique, elle est possible grâce aux cations mobiles qui sont dans les cavités. Celle-ci varie selon la quantité de molécule d'eau, d'ammoniaque et de molécules non-polaire trouvée dans la zéolite ou lorsque celle-ci est en présence d'un sel. En raison de leur capacité à garder l'eau les zéolites possèdent aussi diverses caractéristiques thermochimiques. Quant à leur propriétés chimiques, elles sont grandement liées à leur composition et propriétés physiques.

#### **4.1.2.2 Capacité échangeuse de cations**

Le squelette des zéolites à base de Si/Al est rigide, mais les cations qui n'entrent pas dans la composition de la molécule sont mobiles et peuvent être remplacés par d'autre : d'où l'utilisation des zéolites comme résine *échangeuse de cations*. La présence de certains cations et leur position dans la molécule sont importantes pour plusieurs raisons.

La dimension des cycles et des canaux peut être modifiée par le changement du nombre, de la taille et de la charge des cations. Cette dernière caractéristique permet de déterminer la taille des molécules pouvant être adsorbés sur la surface de la zéolite. Le déplacement des cations modifie la distribution des charges à l'intérieur des cavités, les mécanismes d'adsorption et l'activité catalytique.

Pour permettre à des molécules organiques d'entrer ou de diffuser dans la zéolite, les cations monovalents peuvent être remplacés par des cations divalents. Ces cations divalents occupent donc les sites à six cycles et laissent ainsi des canaux vides afin de permettre une absorption. Les zéolites cristallisées contiennent des molécules d'eau attachées aux cations échangeables. Lors d'une déshydratation, les cations changent de position et se placent sur des sites de plus faible coordinence. Les zéolites déshydratées peuvent ainsi servir d'agent de séchage rapide en raison de leur préférence pour l'état hydraté.

La caractéristique la plus importante des zéolites est son réseau de cavités (pores) qui forment un système de canaux à travers la structure. Les pores peuvent adsorber d'autres molécules assez petites pour pénétrer à l'intérieur de la structure moléculaire de la zéolite. L'adsorption dans les cavités est contrôlée par la taille des fenêtres ou l'ouverture du pore qui est déterminé par la taille du cycle d'unité sodalite. Un cycle à quatre unités sodalite montre un pore dont le diamètre est d'environ 0.26 nm, cette dimension permet de faire entrer une molécule d'eau. Un cycle à huit unités montre un diamètre de la fenêtre de 0.41 nm, mais une cavité interne dont le diamètre atteint 1.14 nm. Pour les cycles à 12, le diamètre de la fenêtre du pore est environ de 0.74 nm et la cavité interne est de 1.18 nm. Les pores donnant accès aux canaux internes forment un tamis tridimensionnel dont la taille des mailles varie entre 0.30 et 1.00 nm. C'est pourquoi, on désigne aussi les zéolites par le terme de tamis moléculaire. C'est cet arrangement de cavités et de canaux qui procure les caractéristiques et la structure dans l'espace des cristaux expliquée précédemment (en feuille ou en chaîne).

**Tableau 4.1 : Diamètre des fenêtres et des cavités dans des zéolites [34].**

<b>Zéolite</b>	<b>Nombre de tétra- hédre dans l'anneau</b>	<b>Diamètre de la fenêtre (nm)</b>	<b>Diamètre de la cavité (nm)</b>
Sodalite (SOD)	4	0.26	0.60
Zéolite-A (LTA)	8	0.41	1.14
Faujasite (FAU)	12	0.74	1.18

Les zéolites synthétiques, à titre d'exemple, sont fabriquées à partir d'une solution de silicates de sodium et d'aluminates en présence d'un hydroxyde de métal alcalin et/ou d'une base organique. Il y a formation d'un gel par la copolymérisation des ions silicates et aluminates. Par la suite, le gel est chauffé à 60-100°C pendant 2 jours dans un réacteur sous des conditions hydrothermales. La zéolite formée est déterminée par l'ensemble des conditions de synthèse de la molécule.

Plusieurs autres méthodes peuvent être utilisées pour augmenter la quantité de silices dans la zéolite en diminuant les ions aluminium.

#### **4.1.2.3 Utilisation des zéolites**

Les zéolites peuvent servir d'agents déshydratants en raison de leur caractéristique à se déshydrater facilement. Les zéolites adsorbent l'eau afin que ses cations puissent reprendre leur place dans un lieu à coordinence plus élevée. Les zéolites peuvent également être utilisées comme échangeuses d'ions. Une zéolite possédant des ions  $\text{Na}^+$  peut être employée pour adoucir l'eau tout simplement en échangeant ces ions avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  de l'eau dure.

On utilise aussi les zéolites dans les lave-vaisselles en l'ajoutant aux détergents afin de capter les polyphosphates qui sont néfastes à l'environnement. Les zéolites sont aussi utilisées comme catalyseurs, leurs cavités fournissent une grande surface interne permettant de loger 100 fois plus de molécules que la quantité des catalyseurs amorphes.

La zéolite est une molécule qui est stable et peut être produite avec une reproductibilité plus grande que leur compétiteur. Le tamis moléculaire que représente la zéolite peut être exploitée pour contrôler les molécules ayant accès aux sites actifs et ainsi produire des catalyses très sélectives.

Dans toutes ces utilités, l'utilisation première de la zéolite est comme adsorbant. Les zéolites déshydratées ont des structures poreuses ouvertes et offrent une grande surface

interne qui permet d'adsorber de grandes quantités de substances autres que l'eau. La dimension des pores permet de sélectionner les molécules à être adsorbées. Sa capacité de tamisage est exploitée dans la purification ou la séparation de milieux. La structure des zéolites peut facilement être déterminée par les rayons-X.

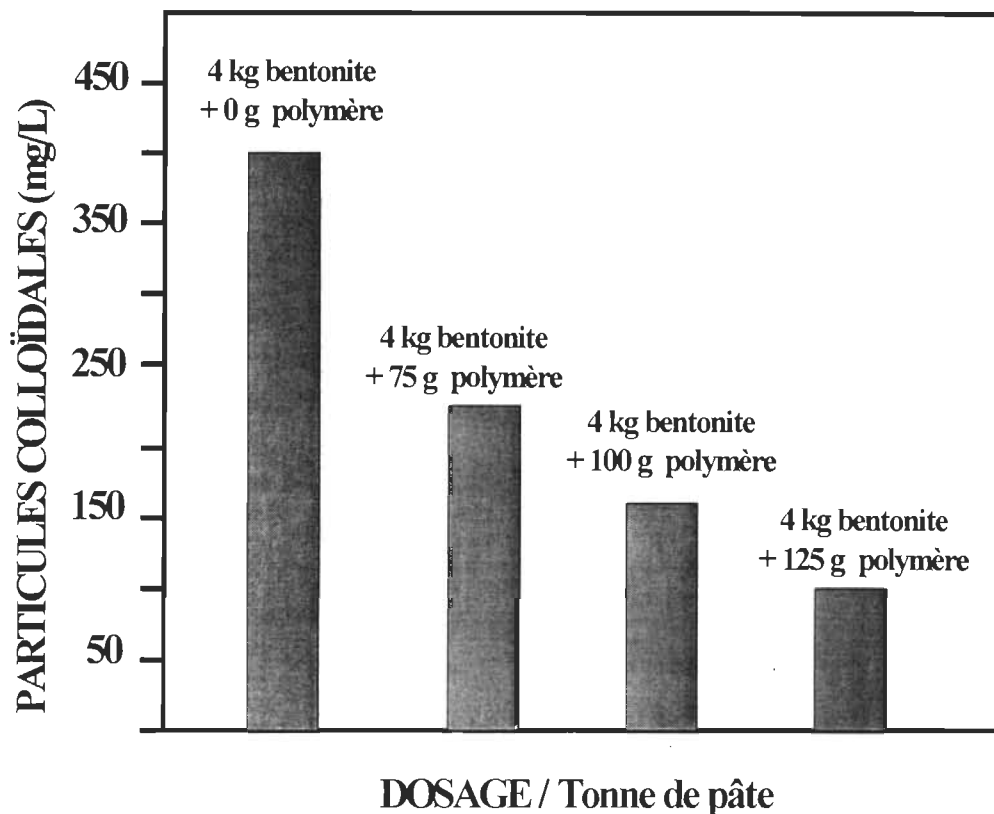
Pour rendre la zéolite plus adsorbante à certaines molécules, on peut ajuster la dimension des pores par changement du cation mobile ou par le changement du rapport Si/Al. L'augmentation de la silice dans une molécule de zéolite permet de diminuer la taille de la maille, la cavité interne, le nombre de cations qui peuvent libérer les canaux et finalement de rendre la zéolite plus hydrophobe.

La régénération des zéolites est possible et peut être effectuée avec plusieurs méthodes dont la méthode par traitement thermique.

Dans le monde industriel et tout particulièrement dans l'industrie des pâtes et papiers, la consommation de l'eau est un sujet de préoccupation primordial. La recirculation permet une consommation restreinte d'eau propre et de produits chimiques tout en réduisant la consommation d'énergie et le traitement des rejets. Par contre, la recirculation amène des accumulations de matières dans les eaux blanches qui affectent entre autre, la vitesse de production des machines (essorage, séchage) et le niveau de blancheur en plus d'accroître la quantité d'éléments corrosifs dans le système. Le niveau de blancheur des produits peut être très affecté par les concentrations de matières en suspension, la turbidité et les déchets anioniques résiduels au traitement.

Les déchets anioniques sont le sujet de préoccupation des recherches présentes et futures de cette industrie. Aujourd'hui dans la bataille pour la réduction d'eau fraîche, l'industrie papetière utilise plusieurs systèmes de rétention des particules (poix, fragments de fibres et de lignine), le plus utilisé pour réduire les particules colloïdales et en suspension est le système à microparticules (polymère/charge minérale) [36].

Le polyacrylamide et la bentonite sont les plus couramment employés dans le traitement de l'eau blanche (figure 4.7).



**Figure 4.7 Réduction des particules colloïdales avec un système bentonite/polymère [35].**

Notre projet vise l'utilisation d'une zéolite comme une microparticule dans le traitement d'une eau de désencrage par flottation à l'air dissous. Cette technologie devrait nous permettre d'accroître la qualité de l'eau et satisfaire les exigences environnementales. Nos résultats seront comparés à ceux obtenus avec des agents flocculants conventionnels ainsi qu'avec les résultats de la bentonite activée. Nous utiliserons la zéolite avec un flocculant (polymère cationique). Les paramètres d'utilisation (pH, température, pourcentage d'air dissous, concentrations des agents chimiques) du flocculant serviront de base à notre expérimentation. L'ordre de l'ajout des produits de floculation durant le traitement sera également étudié pour une meilleure compréhension des mécanismes



d'actions. Nous supposons que la zéolite utilisée en premier adsorbera les plus petites particules en suspension dans l'eau, par la suite l'agent flocculant permettra d'accroître la dimension des particules afin que les bulles d'air du processus de flottation puissent soulever ces floccs à la surface et séparer l'eau clarifiée des particules polluantes. Les trois techniques de traitement qui seront évaluées sont :

- 1) la flottation conventionnelle,
- 2) la flottation à l'air dissous (DAF) et
- 3) la centrifugation

L'eau de désencrage que nous devons traiter renferme plusieurs types de solides en suspensions (fibres, minéraux etc.) provenant de toutes les étapes de fabrication de la pâte. Les concentrations des composants (flocculants et/ou microparticules) devront être ajustées en fonction de la quantité de matières présentes. La flottation sans addition de produits chimiques nous permettra de comparer les degrés de performances des divers agents de flocculation. Par la suite quelques combinaisons d'activation de la zéolite seront étudiées. Finalement, une évaluation optimale des divers paramètres externes du traitement sera établi pour une utilisation maximale de la zéolite.

## CHAPITRE 5

### MATÉRIELS ET MÉTHODES

#### 5.1 MATÉRIELS ET MÉTHODES

La première étape expérimentale a consisté à établir une procédure d'évaluation pour l'application de la technologie des microparticules. La détermination de la méthodologie d'enlèvement des matières polluantes, des paramètres d'utilisation et la détermination des concentrations des produits d'aide à la floculation ont été évalués en fonction du procédé utilisé. Nous avons également comparé la technologie existante dans l'industrie à l'utilisation de zéolites dans le traitement d'une eau de désencrage.

#### 5.2 PRODUITS UTILISÉS

##### 5.2.1 L'eau utilisée

Avant d'utiliser une eau de désencrage industrielle, nous avons fabriqué notre propre eau de désencrage afin de réduire le niveau de contaminants. La pâte était préparée avec une consistance de 8% pour une capacité totale de 10 litres. La composition du papier imprimé en offset entrant dans la fabrication de la pâte était de :

- a) 70% de papier journal (Le Nouvelliste) et
- b) 30% de magazine (Marie-Claire).

Les produits chimiques utilisés pour la trituration de la pâte c'est à dire le décrochage de l'encre étaient :

- 1) 0.8% d'oléate de sodium,
- 2) 1% de silicate,
- 3) 1%  $H_2O_2$  (40%),
- 4) 1% de NaOH (4N) et
- 5) 0.2% de DTPA (40%).

L'élimination des particules d'encre de la suspension fibreuse n'a lieu que si elles sont entièrement détachées des fibres. La flottation est le procédé physico-chimique utilisé pour séparer l'encre contenu dans notre suspension fibreuse, avant de procéder à la flottation, nous avons dilué la pâte triturée à une consistance de 0.8%. Les conditions utilisées pour la flottation étaient :

- 1) 650 g. de pâte dans 6.5 litres d'eau chaude,
- 2) 72 g. de  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (50 g/L),
- 3) Agitation de 5 minutes pour l'homogénéisation,
- 4) Introduction de l'air dans la cellule pour une durée de 10 minutes pour permettre une flottation complète de l'encre.
- 5) L'eau recueillie à la suite de cette flottation a servi pour établir les conditions de traitement.

L'eau industrielle utilisée dans le projet provient de l'usine Cascades CMD au Cap-de-la-Madeleine. Cette usine produit de la pâte désencrée et possède une unité de traitement Poséidon<sup>®</sup> pour la recirculation des eaux. Avant l'entrée du système de traitement, une boucle acide et une boucle alcaline se rencontrent au point d'injection de l'air dissous. L'eau utilisée provient de la boucle acide car la boucle alcaline contenait déjà des flocculants. L'eau a été réfrigérée à 4°C dans des barils de plastique de 250 L.

### 5.2.2 Les produits de floculation

La zéolite utilisée était de l'aluminosilicate de sodium hydraté de type Na-A (Valfor 100<sup>TM</sup>) de la compagnie Ciba et les caractéristiques étaient les suivantes :

- 1) Structure cristalline cubique de 3-6 microns ,
- 2) Un diamètre moyen des pores de 4.2 Amstrong et
- 3) Une capacité d'absorption liquide équivalent à 35% de son poids.

Actuellement ce produit est utilisé comme base dans des détergents, mais ses caractéristiques physiques montrent un potentiel d'absorption de la matière organique dissoute et en suspension. Les concentrations de départ ont été évaluées à partir d'une revue de littérature sur l'application de la zéolite dans d'autres secteurs d'activités. Des ajustements ont par la suite été effectués.

Le premier flocculant cationique étudié était un polyacrylamide, le Magnifloc MX 40™ de la compagnie Cytec, un produit de floculation déjà utilisé pour la clarification de l'eau usée et de recirculation. Selon la compagnie, il possède une charge positive moyenne et un poids moléculaire très élevé, la viscosité de ce produits étant très élevée, nous avons préparé des solutions, la compagnie nous recommandait des solutions de MX40 entre 0.5 et 1%. Pour former ces solutions, nous avons utilisé un mélangeur de laboratoire Braun à la vitesse maximale en incorporant le polymère à l'eau dans le vortex créé par l'agitation. L'agitation vortex était d'une durée de 10 à 15 secondes. Par la suite, nous avons laissé reposer la solution fraîche pendant 30 minutes avec une faible agitation exercée par un agitateur magnétique. La concentration du flocculant était déterminée par poids.

Le flocculant anionique utilisé était du Magnilloc AF100™ de la compagnie Cytec. Il s'agit d'un polymère acrylamide au poids moléculaire élevé avec une grande charge ionique permettant son emploi à très petite dose. Comme pour le MX40, le AF100 doit être dilué à une concentration de 0.5 à 1% pour un usage de laboratoire. Les solutions diluées étaient préparées selon la même procédure que le MX40.

#### **5.2.2.1 Activation du zéolite**

Le phosphonate utilisé comme agent d'activation de la zéolite est l'acide diéthylènetriaminepentaméthylène phosphonique ou sous forme liquide de sel polysodique ( $C_9H_{28}N_3O_{15}P_5 \cdot xNa$ ).

Un rotoévaporateur sous vide est utilisé pour activer la zéolite. La méthode utilisée peut être décrite selon les étapes suivantes :

- 1) Mise en solution du polymère dans l'eau chaude
- 2) Ajout de la zéolite,
- 3) Insertion du mélange (polymère/zéolite) dans le rotoévaporateur à vide d'évacuer toute l'eau,
- 4) L'activation du zéolite se fait par un processus thermique. Elle est placée à l'étuve à 85<sup>0</sup>C jusqu'à la déshydratation complète du complexe. Le nouveau complexe formé par les deux formes d'activation est à l'état activé à 5% en poids du polymère.

Le dosage est donc calculé en milligramme du nouveau complexe et non en rapport au pourcentage de polymère ou de zéolite.

### **5.3 SYSTÈME DE TRAITEMENT**

La méthodologie est peu complexe, mais plusieurs étapes seront nécessaires pour atteindre les objectifs du projet. Trois systèmes de traitement ont été utilisés pour la clarification de l'eau :

- 1) Un système de flottation conventionnel,
- 2) Un procédé de centrifugation.
- 3) Un système de flottation à l'air dissous.

Ce dernier système est le plus utilisé en industrie. Après les essais préliminaires avec ces trois systèmes, nous avons poursuivi l'expérimentation avec la méthode la plus efficace et surtout réaliste dans l'industrie soit la flottation à l'air dissous.

### 5.3.1 Flottation conventionnelle

Le système conventionnel de flottation est composé d'une cellule de flottation où l'on peut faire varier la température et la vitesse d'agitation. Sous la cellule (open lead cell) on retrouve l'entrée d'air sous pression contenu dans une bonbonne relié à un manomètre. Le couvercle de la cellule est munie d'une fente pour recueillir la mousse de matière résiduelle à l'aide d'un râteau.

Lorsque le liquide est introduit dans la cellule, l'agitation est démarrée afin d'homogénéiser l'eau et les agents de floculation. Par la suite, l'air est introduit sous forme de bulles dont la grosseur varient en moyenne de 2 à 3 mm. Ces bulles accrochent la matière et la remonte à la surface. La mousse formée est enlevée immédiatement et la quantité diminue en fonction du temps. Une valve est ouverte sous la cellule pour prendre l'échantillon.

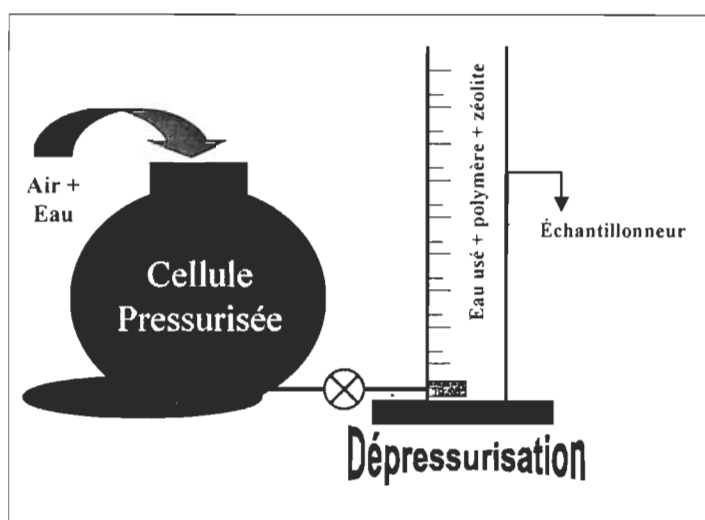
### 5.3.2 Centrifugation

La centrifugation a été effectuée avec une petite centrifugeuse de table (Vernitron Medical Product) qui pouvait traiter les échantillons de quelques millilitres seulement. L'expérimentation a été effectuée à 7000 rpm pendant 20 minutes. Le traitement était très simple, mais les échantillons n'étaient pas assez volumineux pour évaluer l'ensemble de la performance de ce système de traitement. Les matières en suspensions ont dû être évaluées à partir d'un coefficient de corrélation avec la turbidité.

### 5.3.3 Flottation par air dissous (FAD)

Le système de traitement de flottation à l'air dissous agit sur le même principe de soulèvement de la matière que la flottation conventionnelle. Par contre, les bulles ont un diamètre de quelques microns et ont été dissous dans l'eau avant que celui-ci soit dans la cellule de traitement (figure 5.1).

Le principe est le même qu'une bouteille d'eau gazeuse qui libère ces bulles lorsqu'elle est ouverte.

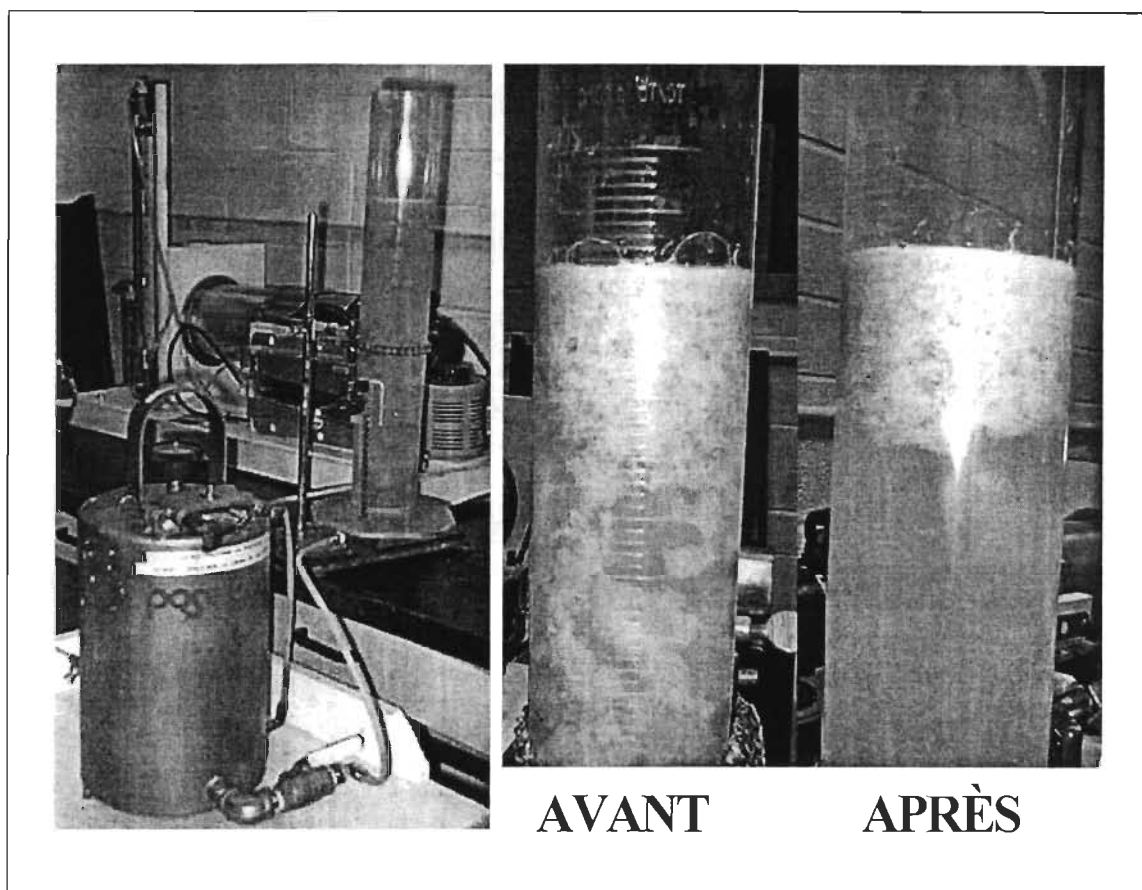


**Figure 5.1 Flottation à l'air dissous (FAD)**

Dans le cadre du projet, l'appareil de traitement de l'eau est composé d'une cellule Poiséidon où l'air se dissout dans l'eau avant de circuler dans un tube (Tygon) de 2 mm et d'une cellule de traitement : cellule composée d'un cylindre gradué de 2 L en plastique perforé en dessous afin d'installer une valve d'introduction d'air dissous. À l'intérieur du cylindre, la valve est reliée à un système de dispersion de l'eau, qui consiste en un tube de dispersion des gaz en verre fritté. La grandeur des pores du verre fritté varie de 40 à 60  $\mu\text{m}$ . Une autre valve est installée au tiers du cylindre afin de recueillir l'eau traitée.

Pour la préparation de l'échantillon, un prélèvement de 1 litre d'eau usée était employé pour les essais. L'échantillon était mis dans un bécher de 2 litres où il y avait de l'agitation à 120 rpm à l'aide d'une bille magnétique afin d'incorporer les produits de clarification. L'agitation était augmentée à 500 rpm lors de l'incorporation des agents de floculation sous forme solide. Lorsque les floes étaient formés et le produit complètement dissous (environ 20 secondes), l'échantillon était introduit dans le cylindre modifié.

Par la suite, on ouvrait la valve d'introduction de l'air dissous à 20 % du volume. L'air dissous était contenue sous une pression de 550 kPa. La figure 5.2 représente le montage expérimental utilisé.



**Figure 5.2 : Système expérimental de flottation à l'air dissous utilisé (FAD).**

Un col de mousse se formait à la surface. Lorsque les floccs étaient remontés à la surface, on ouvrait la valve de cueillette de l'eau traitée en évitant l'introduction des floccs formés et du col de mousse. L'échantillon d'eau traitée était prêt pour les tests de performance.

Lorsque les produits étaient sous forme solide, ils étaient pesés au milliègne de gramme avant leur incorporation alors que les liquides étaient préparés et incorporés à l'aide de pipettes sérologiques adéquates.



#### 5.4 PARAMÈTRES ENVIRONNEMENTAUX

Les performances des systèmes de traitement ont été évaluées par des paramètres d'évaluation environnementale soit les matières en suspension (MES), la matière dissoute (SD), la demande chimique en oxygène (DCO), la quantité de carbone organique totale (TOC), la turbidité et la demande cationique. Certains résultats ont été présentés sous la forme de pourcentage d'efficacité. Pour des fins de comparaison entre les produits solides et liquides, les axes de concentration dans certains graphiques sont exprimés en concentrations-type.

La méthode utilisée pour la détermination de matières en suspension, dissoutes et décantables était la méthode H.1 de ATCPP (Ass. Techn. Can. en Pâtes et Papiers). Pour ce qui est de la DCO et de la turbidité, les méthodes colorimétrique de HACH étaient utilisées, l'appareil utilisé était le spectrophotomètre DR4000. L'appareil DC-190 TOC Analyser de la compagnie Rosemont-Dohrman a été employé pour déterminer la quantité de carbone organique totale. La méthode consiste à faire passer l'échantillon dans une chambre à combustion et un détecteur infrarouge détermine la quantité de  $\text{CO}_2$  libérée de celui-ci. Pour tous les paramètres environnementaux, trois analyses ont été effectuées afin de déterminer notre erreur.

La détermination de la demande cationique a été effectuée avec un analyseur de charge électrocinétique modèle ECA 2000P de la compagnie Hemtrac® systems Inc.. Cet appareil permet de lire le potentiel zéta des particules en suspensions et dissoutes dans l'échantillon par titration avec une solution de DADMAC™ chargé positivement. Le volume de titrant ainsi que sa concentration définit la demande anionique de l'échantillon.

Le logiciel Statgraphics pour Window 3.0 de la compagnie Statistical Graphics Corporation a été utilisé pour notre design expérimental. Ce logiciel a également servi pour l'optimisation des concentrations des agents de floculation puisqu'aucune des bornes paramétriques utilisées n'étaient connues. Ce logiciel nous a permis de limiter le nom-

bre d'essais, d'évaluer les coefficients de corrélation, les différentes analyses de variances et de produire les équations intégrant les principaux facteurs qui influencent notre système de traitement à deux composantes. Les variables dépendantes sont la température, le pH, la pression, les concentrations des produits, l'air dissous. Après l'évaluation primaires seulement trois paramètres sont demeurés dépendants.

Le design de Box-Behnken est fréquemment utilisé lors de la formation d'un modèle avec des facteurs quantitatifs comme la température, la pression, la concentration etc. C'est un design qui fonctionne sur la détermination de points centraux établis sur trois niveaux (-1, 0, +1). Le choix de la méthode de design de Box-Behnken a été fait premièrement en raison du nombre d'inconnu entourant le projet, deuxièmement, cette méthode peut estimer les effets linéaires, quadratiques et ceux à 2 voies interactives, puis parce que c'est la meilleure méthode pour un  $k=3$  (nombre de facteur) soit la température, la concentration de la zéolite et la concentration du polymère choisi. (figure 5.3).

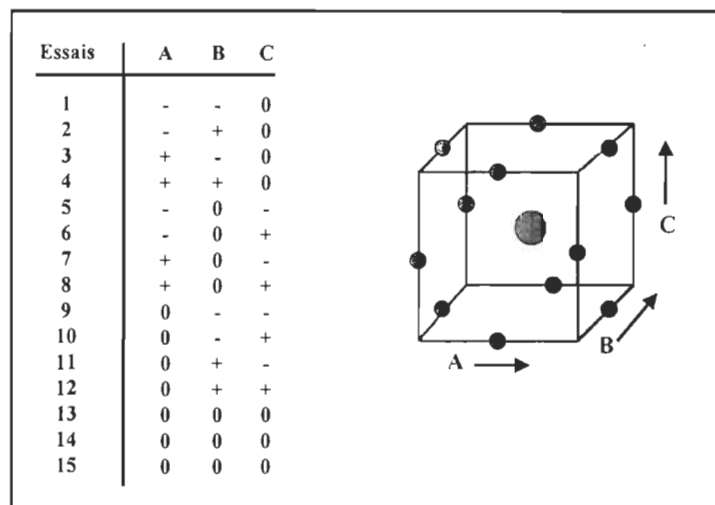


Figure 5.3 : Matrice et représentation géométrique d'un design Box-Behnken [37].

## 5.5 RÉDUCTION DU CONTENU EN IONS MÉTALLIQUES

Pour vérifier la réduction des ions métalliques occasionnés par la présence de zéolite, nous avons préparé des solutions standards de sulfate, de sulfite, de chlorure et de nitrate

de manganèse. Une quantité connue de zéolite s'échelonnant de 100 à 200 ppm est ajouté à la solution standard. Un échantillon de 100 mL est prélevé et filtré avec un système Micropore. La zéolite et les ions adsorbés demeuraient sur le filtre micropore alors que les ions non absorbés se retrouvant dans le filtrat. Le filtrat est analysé avec un appareil d'absorption atomique pour connaître la quantité d'ions qui ont été absorbés par la zéolite.

## CHAPITRE 6

### RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### 6.1 IDENTIFICATION DE LA MÉTHODE DE TRAITEMENT

L'industrie des pâtes et papiers est actuellement dans un processus de fermeture de ses circuits d'eau. Le fermeture complète ou partielle de ces circuits d'eau passe par le traitement de l'eau blanche. Cette eau contient des substances dissoutes et colloïdales provenant de la mise en pâte, du blanchiment, des additifs chimiques et même de l'eau d'approvisionnement. La fermeture des circuits a comme conséquence un accroissement graduel de ces substances dans l'eau blanche ce qui fait chuter le pH, augmenter la corrosion microbienne, les odeurs, les possibilités de dépôts etc.

Les clarificateurs, les cellules de flottation et les filtres ne peuvent éliminer que partiellement ces substances dissoutes et colloïdales. L'objectif principal de l'utilisation des zéolites dans les techniques de séparation est de maintenir à un niveau acceptable les concentrations de ces substances dans un processus de fermeture progressif des circuits d'eau. Les trois techniques de séparation que nous avons expérimentées en présence de zéolites et de polymères sont :

- 1) La flottation conventionnelle
- 2) La centrifugation
- 3) La flottation à l'air dissous

Pour éviter plusieurs perturbations de la qualité de l'eau à traiter, nous avons comme dans plusieurs études de ce type produit une eau de désencrage avec du papier journal et du magazine. Les matières en suspension (MES) de cette eau étaient de l'ordre de 127 à 221 mg/L selon le mode de filtration utilisé pour l'enlèvement de la pâte alors que le niveau de MES de l'eau industrielle équivaut à 10-15 fois la valeur de l'eau de désen-

cragée produite en laboratoire. L'eau de laboratoire traitée avec des zéolites montre un pourcentage de réduction des MES de 40 à 50% et une efficacité d'enlèvement des matières organiques de 10 à 40% en utilisant la flottation à l'air dissous. Les essais préliminaires des concentrations des zéolites étaient plus réalistes avec l'eau industrielle, les taux d'enlèvements ont pratiquement doublés.

Avant d'utiliser les zéolites dans le système de traitement, nous avons évalué trois méthodologies d'élimination des substances en suspension et colloïdales de notre eau usée provenant de la compagnie CMD de Cap-de-leMadeleine, chacune d'elle a produit des résultats distinctifs avec ses avantages et ses inconvénients.

### 6.1.1 Flottation conventionnelle

Les résultats obtenus avec la flottation conventionnelle sur notre eau industrielle ne montrent aucune réduction au niveau des substances dissoutes, colloïdales et de la turbidité (figure 6.1).

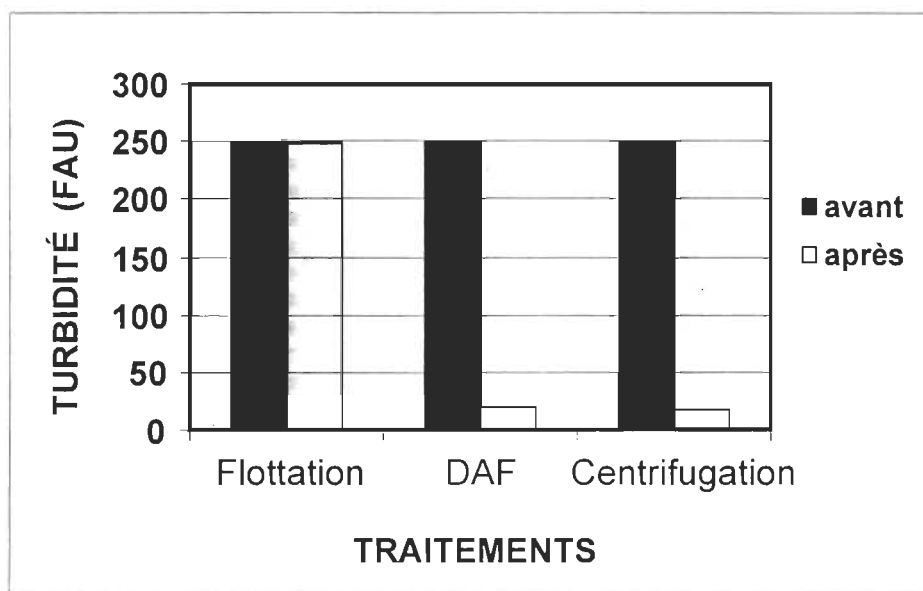


Figure 6.1: Trois techniques pour traiter l'eau usée

Il faut remarquer que cette technologie d'enlèvement de la matière est utilisée comme traitement de désencrage ou comme traitement primaire mécanique avant l'emploi d'un traitement plus spécifique au besoin de l'usine. L'air est directement injecté dans la cellule de traitement et crée une agitation supplémentaire qui détruit les floccs. Lorsque l'agitation et l'apport d'air pressurisé sont arrêtés, la matière se dépose au fond au lieu de flotter. La matière polluante est recueillie avec la prise de l'échantillon. Ce qui ne correspond pas à notre objectif d'éliminer les substances en suspension et colloïdales. Après évaluation visuelle des résultats de la flottation conventionnelle (aucune flottation de matière), seule les essais concernant les matières en suspension ont été déterminés pour les trois systèmes de traitement.

### 6.1.2 Centrifugation

La centrifugation montre des résultats de 33 mg/L de MES ce qui représente un taux d'efficacité sur la réduction des MES de 99%. Les matières en suspension ont été calculées à partir d'un coefficient de corrélation de 0.979 avec la turbidité en raison de la quantité d'eau traitée. La centrifugeuse utilisée pouvait traiter huit échantillons de 20 mL maximum. Pour obtenir un résultat de MES correspondant à la norme H.1, il faut avoir 500 mL d'échantillon. La centrifugation crée des dépôts solides de matières qui peuvent être éliminés facilement par la suite.

La partie colloïdale et dissoute restent en suspension et représentent une quantité de carbone équivalente à 849 mg/L. La vitesse de rotation et le temps de centrifugation ne sont pas suffisamment élevés pour permettre à cette partie de la matière de se déposer. L'équipement de centrifugation étant très coûteux pour traiter une quantité d'eau, les industries optent pour une solution plus économique. Seulement quelques laboratoires utilisent cette méthode pour évaluer de nouveaux produits. L'impossibilité d'évaluer les MES après la centrifugation est un autre facteur de décision important.

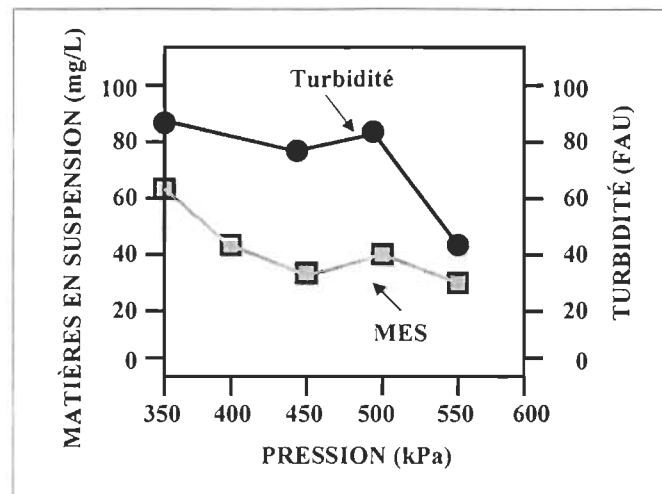
### 6.1.3 Flottation à l'air dissous

Les résultats obtenus pour le traitement de notre eau usée par la flottation à l'air dissous (DAF) nous montre un contenu moyen en carbone total de 726 mg/L dans les échantillons recueillis et des quantités de MES de l'ordre de 52 mg/L ce qui représente pour les deux paramètres une efficacité d'enlèvement de 98%. Comparativement à la flotation conventionnelle, le DAF permet d'éliminer les matières de tailles comprises entre 0.1 et 1000  $\mu\text{m}$ . Le traitement par l'air dissous amène l'air dans un liquide ce qui crée un différentiel de pression et permet la formation de bulles de dimensions. L'agitation occasionnée par l'entrée de l'air est nulle, puisque l'air est ajoutée à l'eau avant l'entrée dans le traitement. La plupart des boucles de fermeture des circuits d'eau sont munie d'un DAF. L'aspect pratique et comparatif nous ont incité à continuer notre étude avec le DAF plutôt que la centrifugation puisque les résultats ont été semblables.

## 6.2 DESIGN EXPÉRIMENTAL

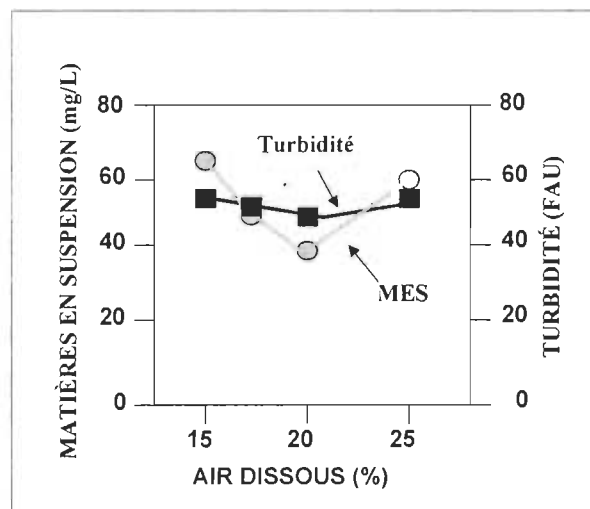
Pour réduire le nombre d'essais afin d'évaluer la performance environnementale des zéolites et des flocculants, nous avons utilisé un design de type Box-Benhken à trois facteurs. La température, la concentration du zéolite, la concentration du flocculant, la pression d'air dissous ajoutée et la concentration zéolite-flocculant peuvent influencer notre traitement. Pour l'ensemble de nos essais, le pH du traitement se situait à 6.5-7.5. Les séries d'essais préliminaires, nous ont montré que la pression d'air appliquée (figure 6.2) à notre système n'influençait pas significativement la teneur en matières en suspension et la turbidité entre 400 et 500 kPa.

À 550 kPa, la pression exercée sur le système devient plus variable. La variabilité due aux opérations manuelles de l'ouverture des portes est augmenté. Le temps d'ouverture des valves diminue en fonction de l'augmentation de la pression.



**Figure 6.2 : Turbidité et MES en fonction de la pression dans le système FAD.**

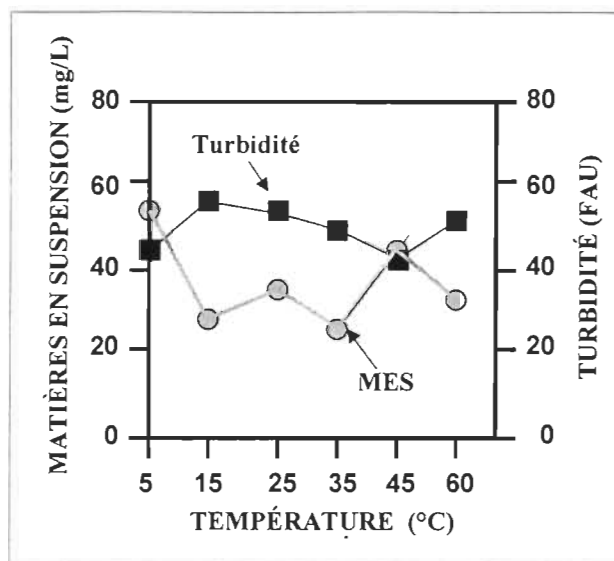
Contrairement à la pression, un pourcentage d'air dissous de 20% semble être un optimum (figure 6.3).



**Figure 6.3 : Turbidité et MES en fonction de l'air dissous dans le système FAD.**

Notre série d'essais concernant la température (figure 6.4), nous a montré que du point de vue MES et turbidité, il y a une variation des résultats entre les températures 25 et 60°C.





**Figure 6.4: Turbidité et MES en fonction de la température dans le système FAD.**

À 35 °C, les deux paramètres sont à un niveau acceptable. La baisse des MES à 15 °C s'explique par une dissolution de certaines matières en suspension lors du réchauffement de l'eau. Les prochains paramètres opérationnels du système de flottation à air dissous (FAD) ont été fixés pour les séries d'essais ultérieures.

- 1) Quantité d'air dissous ajouté : 20%
- 2) pH : 6.5-7.5
- 3) Pression : 550 kPa

Les facteurs étudiés et le domaine expérimental sont donnés dans le tableau 6.1.

**Tableau 6.1 : Domaine expérimental**

Facteurs étudiés	Domaine
Température	25 – 60 °C
Zéolite	0 – 500 ppm
Concentration flocculant	0 – 10 ppm

Dans l'exploitation et l'interprétation de nos résultats par la méthode des moindres carrés, nous avons retenus les coefficients du modèle postulé montrant une influence F-Ratio  $> 4$ .

Pour les matières en suspension, les résultats bruts nous montrent des variations avec l'augmentation de la température. L'augmentation de la concentration de flocculant [Flocculant] provoque une hausse du rendement du traitement appliqué. Pour la concentration de zéolite, aucune influence n'a été observée, mais hausse de la concentration de zéolite tend à augmenter la quantité de MES. Avec l'analyse de variance effectuée, les facteurs significatifs sur la réduction des MES sont la température, la concentration du flocculant [Flocculant], la combinaison température et flocculant et la concentration du flocculant au carré (tableau 6.2). Aucun facteur contenant une portion de zéolite n'a une influence positive ou négative sur le rendement du traitement pour la réduction des MES.

**Tableau 6.2 : Analyse de variance pour les MES ( $R^2$ : 90.8%)**

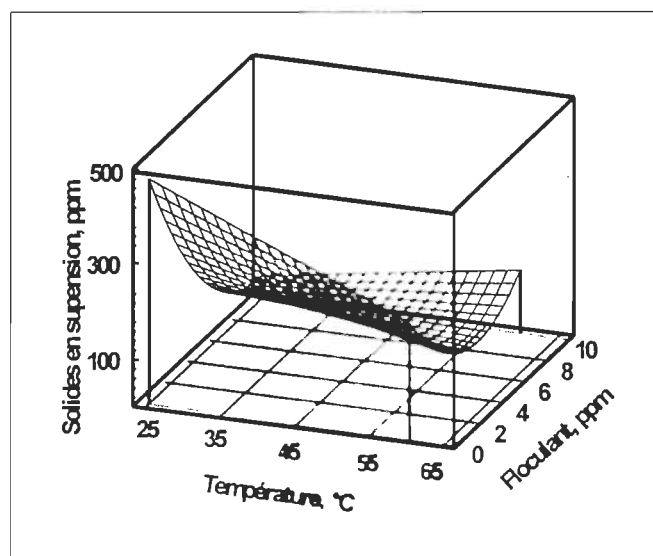
Source	Somme des carrés	F-Ratio
<b>Température</b>	65835.4	40.85
<b>[Flocculant]</b>	384307.0	238.47
<b>Zéolite</b>	6144.0	3.81
<b>Température<sup>2</sup></b>	57.47	0.04
<b>Température* [Flocculant]</b>	65712.0	40.78
<b>Température * zéolite</b>	4.1	0.00
<b>[Flocculant]<sup>2</sup></b>	146209.0	90.73
<b>[Flocculant]* zéolite</b>	3502.1	2.17
<b>Zéolite<sup>2</sup></b>	2060.5	1.28

*Équation du modèle postulé pour les matières en suspension :*

$$\text{MES} = 638.9 - 6.6 \text{ Température} - 110.6 [\text{Floculant}] + 0.8 \text{ Température} * [\text{Floculant}] + 4.6 [\text{Floculant}]^2$$

La figure 6.5 représente les courbes de réponses pour les solides en suspensions suite à l'analyse de variance. Par l'analyse de variance, le coefficient explicatif des moindres carrés  $R^2$  assure une variation expliquée par les paramètres significatifs à 90.8%. La portion inexpliquée des variations peut se justifier par les facteurs non-significatifs de l'analyse de variance, par des variations humaines dues au protocole d'échantillonnage et de méthodologie.

Le facteur de variation dû à la formation en quantité et en grosseur des bulles du système DAF peut aussi expliquer la variation dans les résultats de MES. La quantité et la grosseur des bulles peut interférer dans le soulèvement des floccs formés par les fibres, fines et la concentration de floculant. La quantité et la grosseur des fibres présentes d'un baril à l'autre peut amener une floculation légèrement différente pour une même concentration de floculant.



**Figure 6.5 : Représentation des courbes de réponses pour les MES**

Dans la poursuite de l'estimation de nos effets, les résultats bruts des solides dissous montrent des pourcentages de réduction de 5 à 14 %. L'efficacité d'enlèvement diminue en fonction de l'augmentation de la température, cette diminution des solides dissous est attribuable à une dissolution de matière suite à la hausse de température. En ce qui concerne les zéolites, il aurait une influence supérieure sur le rendement d'enlèvement lorsque la température est basse. Avec l'analyse de variance (tableau 6.3), les facteurs qui expliquent 52 % de la variation de la quantité de matières dissoutes sont la température, le facteur de la température par lui-même et le facteur de deuxième degré température et flocculant [Flocculant].

**Tableau 6.3 : Analyse de variance pour les solides dissous ( $R^2 = 52\%$ )**

Source	Somme des carrés	F-Ratio
Température	352585	30.41
[Flocculant]	2816.7	0.24
Zéolite	13527.7	1.17
Température <sup>2</sup>	75905.6	6.55
Température* [Flocculant]	90133.3	7.77
Température * zéolite	11547.6	1.00
[Flocculant] <sup>2</sup>	2794.8	0.24
[Flocculant]* zéolite	7500	0.65
Zéolite <sup>2</sup>	5330.7	0.46

*Équation du modèle postulé pour les solides dissous :*

Solides dissous = 3154.5 + 33.5 température – 0.3 température<sup>2</sup> – 1.0 température \* [Flocculant].

La figure 6.6 représente les courbes de réponses pour les solides dissous suite à l'analyse de variance.

L'effet observé entre la concentration du zéolite et la hausse de température n'a pas été remarqué par l'analyse de variance. On dénote aussi l'absence de l'influence du floculant dans la diminution des matières dissoutes.

Dans les conditions étudiées, les deux produits utilisés que sont les zéolites et le floculant sont inefficaces en regard de la diminution des matières dissoutes par les résultats obtenus de l'analyse de variance.

La demande cationique est, dans les circuits d'eau blanche recyclée, un facteur important qui engendre des problèmes autant sur la machine à papier (runnability) que sur la formation de la feuille. Il est donc normal de supposer que la zéolite et le floculant auront un effet sur cette demande cationique.

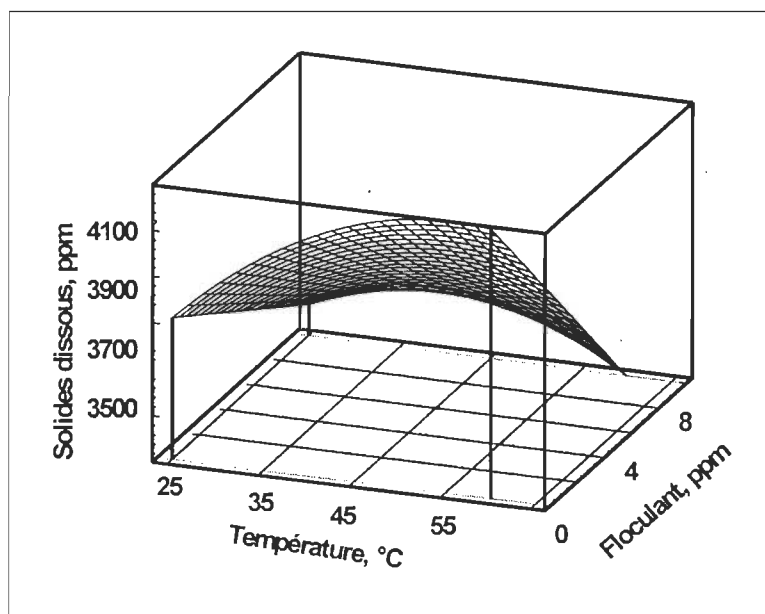


Figure 6.6 : Représentation des courbes de réponses pour les SD

Dans nos résultats préliminaires, on remarque l'influence positive de la zéolite sur la réduction de la demande cationique. La hausse de la température entraîne une diminution du rendement du système de traitement sur la demande cationique, cette diminution est attribuable à l'augmentation des solides dissous donc de la quantité de carbone organique. L'augmentation des anions dans l'eau est proportionnelle à l'augmentation des solides dissous dans l'eau.

Comme la zéolite influence la demande cationique, l'hypothèse de relier la zéolite au pourcentage inexplicé de la variation des matières dissoutes est soutenue. Avec l'analyse de variance (tableau 6.4), on dénote l'effet positif de la zéolite avec un effet négatif de la température.

**Tableau 6.4 : Analyse de variance pour la demande cationique ( $R^2 = 61\%$ )**

Source	Somme des carrés	F-Ratio
Température	71.4	23.97
[Floculant]	0.4	0.13
Zéolite	23.6	7.92
Température <sup>2</sup>	28.9	9.70
Température* [Floculant]	2	0.67
Température * zéolite	0.02	0.01
[Floculant] <sup>2</sup>	1.8	0.59
[Floculant] * zéolite	13.4	4.51
Zéolite <sup>2</sup>	15.1	5.07

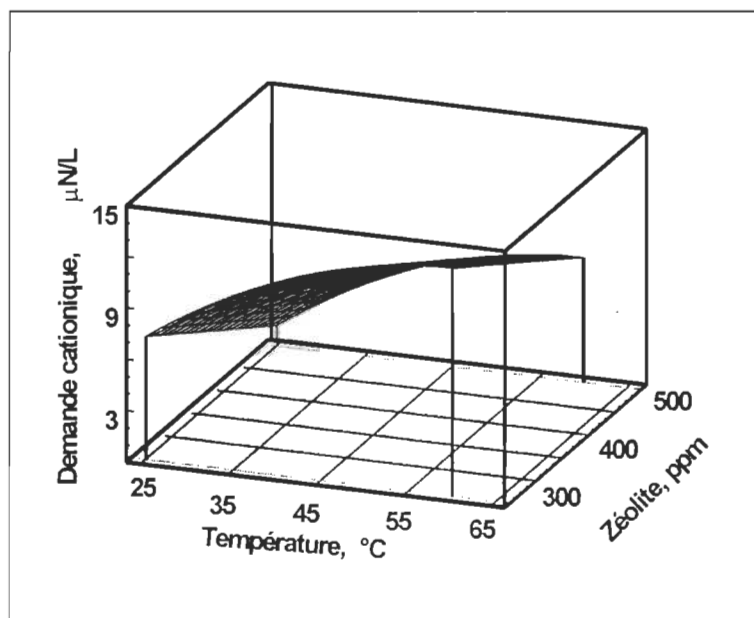
***Équation du modèle postulé pour la demande anionique***

Demande cationique =  $4.3 + 0.6 * \text{température} - 0.03 * \text{zéolite} - 0.005 * \text{température}^2 + 0.002 [\text{Floculant}] * \text{zéolite} + 0.00007 * \text{zéolite}^2$ .

Une augmentation du résiduel de la concentration de la zéolite devrait entraîner une augmentation des solides dissous qui devraient augmenter la demande cationique. La zéolite est un composé neutre, mais son introduction dans l'eau lui procure une charge négative. Son adsorption sur la surface de 3 à 4 fois plus élevée que la superficie totale de la zéolite capterait plusieurs autres molécules chargées, ce qui, par conséquent, diminuerait la charge totale. Une autre hypothèse peut justifier la diminution de la demande cationique; la portion positive de la zéolite.

La zéolite utilisée contient des ions sodium à charge positive. Ces ions peuvent être libérés dans l'eau, neutraliser des charges négatives et diminuer la demande cationique. Le flocculant utilisé pour son effet de réduction de la demande cationique n'est pas apparu comme un facteur influençant ce paramètre.

La figure 6.7 représente les courbes de réponses pour la demande cationique suite à l'analyse de variance.



**Figure 6.7 : Représentation des courbes de réponses pour la demande cationique**

Au terme de l'analyse de variance complète, la température apparaît comme un facteur de premier plan dans l'optimisation du procédé de flottation en influençant de façon positive ou négative tous les paramètres environnementaux.

### 6.3 FLOTTATION À L'AIR DISSOUS

#### 6.3.1 Effet de la décantation et de la flottation à l'air dissous

Les résultats obtenus pour les paramètres environnementaux après un traitement à l'air dissous sont une moyenne de plusieurs analyses effectuées pendant plusieurs semaines (tableau 6.5). Seulement les résultats de la demande cationique ne montraient pas de réduction après l'un ou l'autre des traitements physiques appliqués (flottation ou décantation).

**Tableau 6.5 : Paramètres initiaux de l'eau industrielle utilisée.**

Eau	Matières en Suspension, mg/L	Solides dissous, mg/L	Turbidité, FAU	Carbone Total, mg/L	Anions, $\mu\text{N}$
Initial	1461 $\pm$ 157	6293 $\pm$ 1546	2400	1024 $\pm$ 266	17,6
Flottation FAD	277 $\pm$ 43	3980 $\pm$ 283	611	498 $\pm$ 12	18
Décantation	78 $\pm$ 8	7600 $\pm$ 1713	136	681 $\pm$ 32	18

Les résultats obtenus nous montrent une forte réduction de la turbidité et des matières en suspension quel que soit le traitement utilisé. La réduction est de l'ordre de 75 à 80% pour les deux paramètres après la flottation à l'air dissous et de 95% pour la décantation.

La pâte désencrée étant constituée majoritairement de journal (pâte TMP) et de magazine, la diminution des MES et de la turbidité est tout à fait normale car l'eau blanche contient une large proportion de substances à haut poids moléculaire (fragments de lignine, fines) [38] et de charges qui peuvent être éliminés par l'un des deux traitements et



cela sans additifs chimiques. L'ajout d'additifs ne fait qu'amplifier la réduction comme le démontre les travaux de Gagnon sur les traitements physico-chimiques d'un effluent [39]. La décantation, qui est un processus naturel de l'eau chargée, peut également surpasser certaines performances des traitements physico-chimiques.

En ce qui concerne les solides dissous et colloïdaux, la décantation n'a pas d'effet sur ce paramètre, par contre, la flottation permet une diminution approximative de 37%. Cette diminution est attribuable à l'enlèvement de certaines matières (fines) qui sont entraînées par les bulles lors de la flottation et qui par conséquent entraîne partiellement avec eux des matières colloïdales.

Le contenu en carbone total des nos échantillons diminue en fonction de l'enlèvement de la matière organique, la décantation permet donc une réduction de 33% tandis que la flottation réduit le contenu en carbone de 50%.

Pour les traitements concernant des eaux recirculées, la décantation ne peut être employée, car la matière dissoute et colloïdale demeurera dans l'eau et occasionnera des dépôts sur machine et dans le papier. De plus, le désavantage premier de la décantation demeure le temps de rétention et de traitement qui est plus lent

Le coefficient de corrélation calculé entre les MES et la turbidité étant de 0.944, les résultats de la turbidité n'ont été pas inclus dans les figures suivantes.

Les figures 6.8, 6.9 et 6.10 représentent l'effet de l'ajout de zéolites dans la flottation à l'air dissous. Les résultats obtenus sont avant et après une période de décantation de l'eau à traiter.

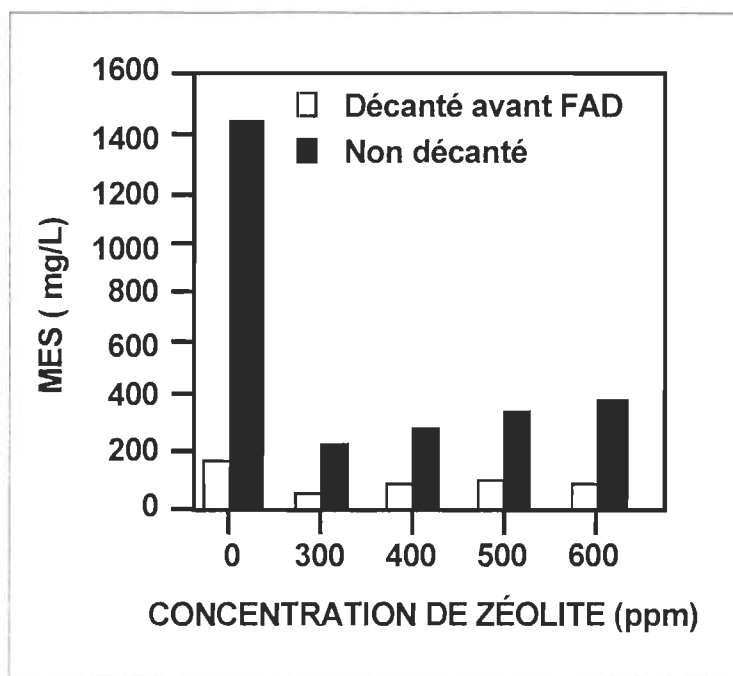


Figure 6.8 : Matières en suspension en fonction de la concentration de la zéolite.

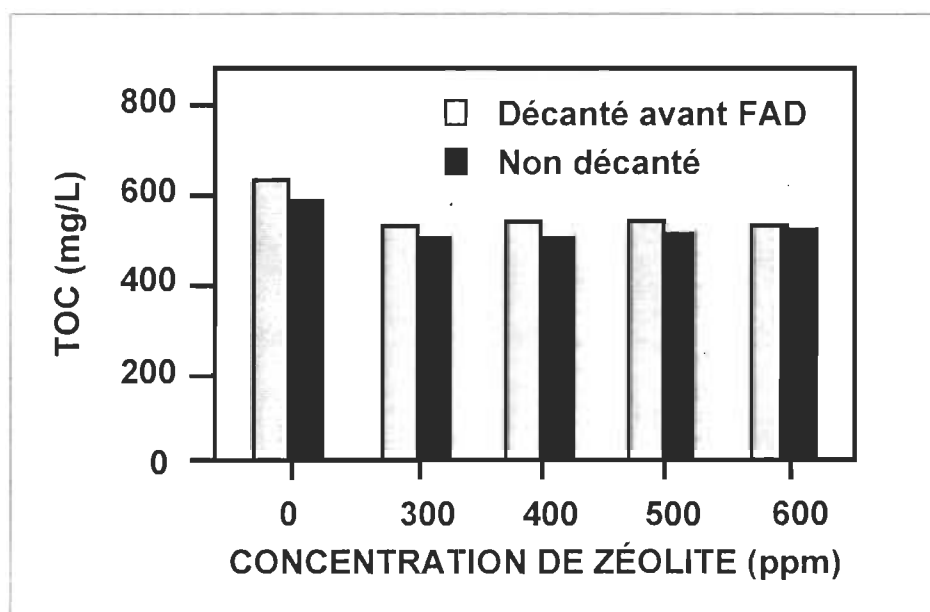
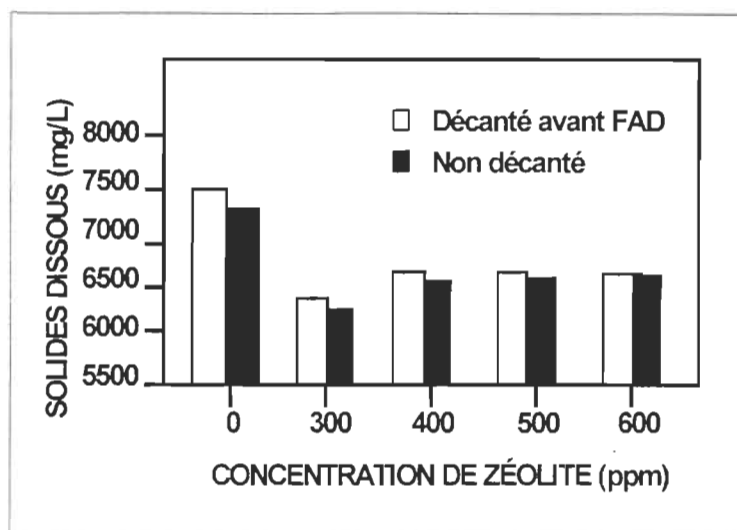


Figure 6.9 : Carbone organique total en fonction de la concentration de la zéolite.



**Figure 6.10 : Solides dissous en fonction de la concentration de la zéolite.**

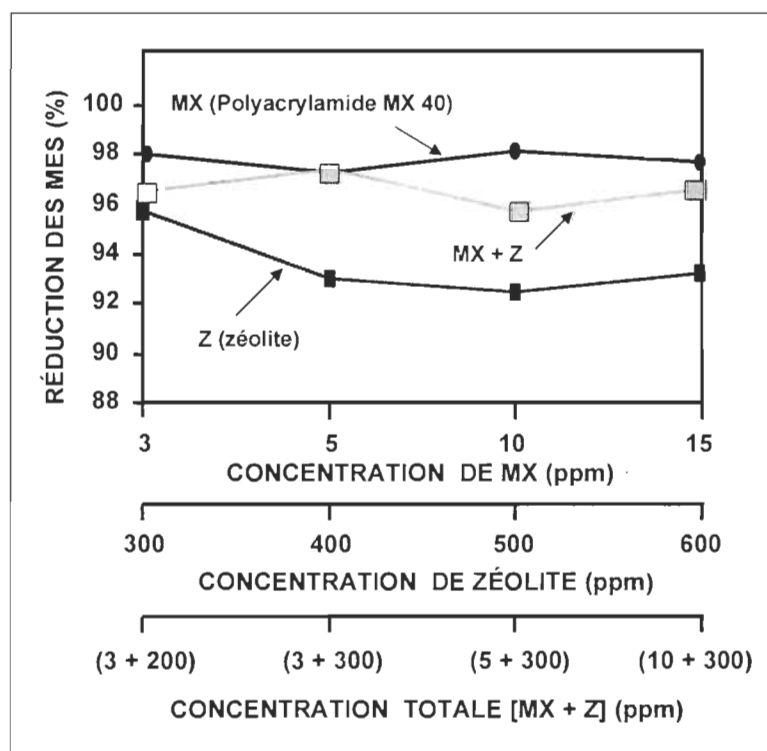
Nous pouvons constater que la période de décantation augmente légèrement l'efficacité de la flottation sauf dans le cas des MES, ce qui est tout à fait normal car la décantation réduit la quantité de matière présente dans le système. Nous n'avons pas exprimé nos résultats en terme de pourcentage, car l'eau décanté possède un % d'enlèvement plus faible ce qui n'exprime pas la réalité de nos résultats car les résultats bruts sont supérieurs à l'eau non-décanté. La présence de zéolites dans le système permet de réduire les matières en suspension (MES), les solides dissous (SD) et le contenu en carbone organique total (TOC). La faible diminution des solides dissous et du contenu en carbone est attribuable au fait que les particules ne peuvent être adsorbées à l'intérieur des pores de la zéolite, leur poids moléculaire et leur dimension, étant trop élevés.

### **6.3.2 Effet de la zéolite en présence d'un flocculant**

Dans une flottation conventionnelle, le flocculant permet aux particules déstabilisées ou coagulées de s'agglomérer et de former des flocs de taille apte à favoriser leur flottation. Lorsque les flocs n'amassent pas assez de matière organique, l'effet observé est une baisse de la tension de surface. La diminution de la tension de surface implique une di-

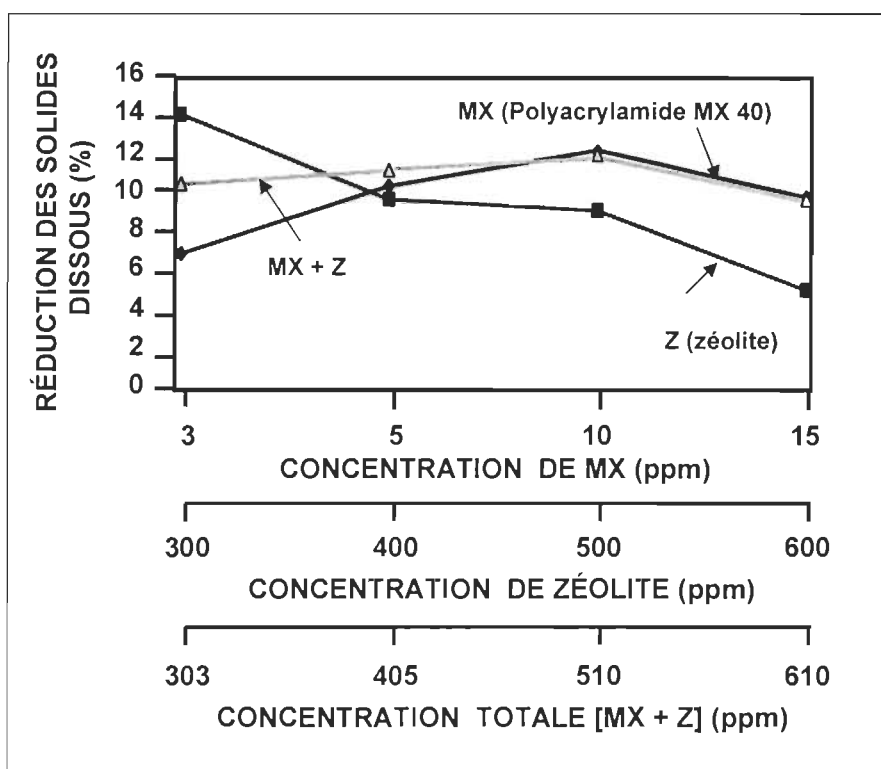
minution du diamètre des bulles afin de garder la même efficacité de traitement [40]. La méthodologie choisie nous évite cette variation de diminution du diamètre des bulles.

L'ajout d'un agent cationique comme le polyacrylamide MX à la flottation nous permet d'atteindre une réduction en MES de 98% (figure 6.11). On peut également constater que la présence de la zéolite diminue l'efficacité d'enlèvement des MES par la flottation à l'air dissous. Par contre, l'ajout du polymère à la zéolite réduit l'efficacité d'enlèvement. Cette diminution est attribuable à la présence de la zéolite dans le milieu qui ne s'agglomère pas aux MES et possède un poids trop élevé pour être entraîné par les bulles lors de la flottation. À la figure 6.12, nous pouvons constater la même tendance concernant la réduction des solides dissous (SD) comparativement aux solides en suspension (MES).



**Figure 6.11: Réduction des MES en fonction de la concentration du flocculant.**

L'ajout de l'agent cationique au zéolite ne permet tout au plus une réduction équivalente de 12% des solides dissous.



**Figure 6.12: Réduction des solides dissous en fonction de la concentration du flocculant.**

La figure 6.13, nous montre que la présence de zéolite n'accroît aucunement la réduction du carbone organique total (TOC) dans notre milieu après la flottation. Une réduction d'environ 50% du carbone organique peut être atteinte avec l'agent cationique seul ou accompagné d'une forte concentration de zéolite.

Dans les conditions existantes, le traitement de l'eau blanche avec une zéolite ne montre aucun résultat significatif supplémentaire comparativement au polyacrylamide MX pour l'enlèvement des MES, des SD et du TOC.

L'inefficacité de la zéolite à réduire d'avantage les MES, les SD et le TOC est sans doute due aux dimensions des pores de la zéolite utilisée. Les molécules organiques à réduire étant plus volumineuses que la zéolite. La présence de zéolite dans le système accroît les MES en raison de leur poids et de la force gravitationnelle.

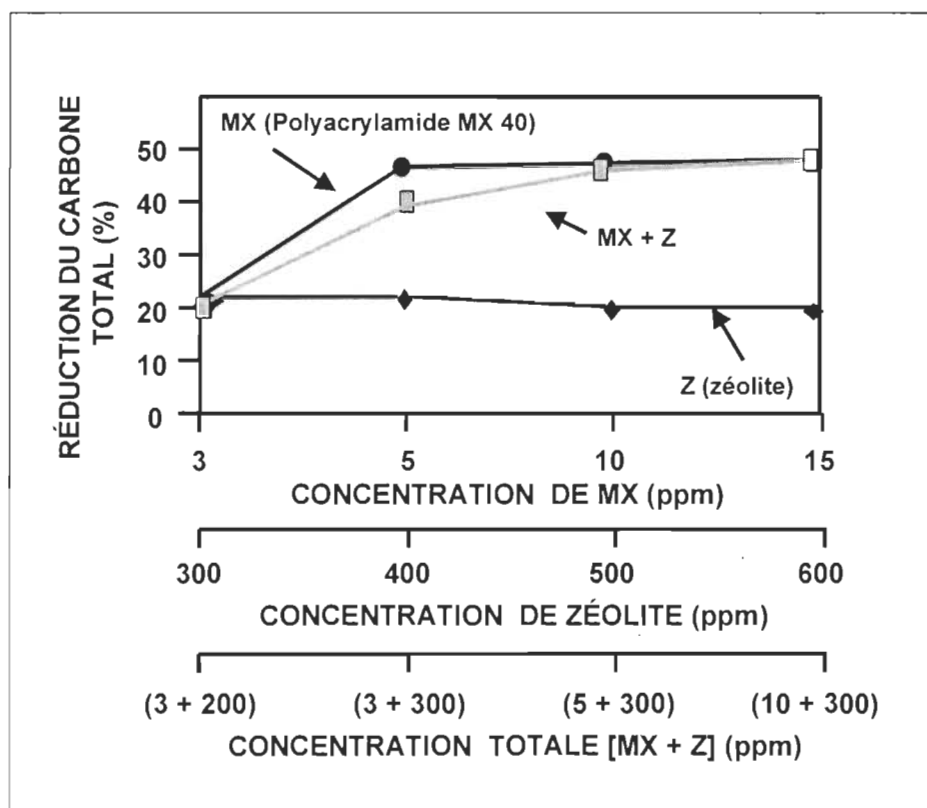


Figure 6.13 : Réduction de la quantité de carbone organique en fonction de la concentration du flocculant

### 6.3.3 Réduction du contenu en ions métalliques

Selon l'origine de l'eau blanche, l'eau peut contenir de la poix, des polysaccharides partiellement dégradés, des polymères saponifiés mais également un contenu en ions métalliques qui peut engendrer plusieurs problèmes au niveau de la machine à papier.

Il a été démontré que les zéolites peuvent réduire la quantité de métaux de transition dans l'eau blanche. Ils sont particulièrement efficace pour l'eau contenant une faible concentration de métaux alcalins et une forte concentration de métaux de transition [41].

Dans notre étude, nous avons regardé plus particulièrement l'effet de séquestration (chélation) de l'ion manganèse par notre zéolite. Le tableau 6.6 montre l'efficacité de réduction de l'ion manganèse de l'eau blanche contenant moins de 30 ppm de calcium.

L'addition de notre charge poreuse nous permet d'effectuer une séquestration des métaux. Contrairement aux paramètres environnementaux étudiés auparavant, le succès de séquestration est dû aux dimensions des pores de la zéolite qui permet d'emprisonner les ions métalliques.

**Tableau 6.6 : Effet de la zéolite sur la séquestration de l'ion manganèse**

<b>pH</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>% Réduction de Mn</b>	44	43	31

#### **6.3.4 Effets de la zéolite (aluminosilicate) modifiée**

Suite aux résultats décevants obtenus dans la première partie de l'étude, nous avons procédé à l'activation des zéolites selon la méthode de déshydratation sous vide ou la méthode thermique telle que décrite dans la section 5.2.2.1.

Dans l'objectif d'accroître l'efficacité des zéolites, les trois produits utilisés pour effectuer la modification sont :

- 1) Magnifloc MX40
- 2) Phosphate DTMPA
- 3) Magnifloc AF100

Pour la poursuite de notre analyse de nos résultats, nous utiliserons la terminologie AF100 pour le Magnifloc AF100, MX40 pour le Magnifloc MX40 et DTMPA pour le phosphate. Pour cette première partie de notre étude sur la modification de la zéolite, l'eau blanche utilisée pour évaluer l'enlèvement des divers contaminants possédait les caractéristiques suivantes :

1)	Solides en suspension :	1500 mg/L
2)	Solides dissous :	4500 mg/L
3)	Demande cationique :	23.7 $\mu$ N/L
4)	Carbone organique total :	658 mg/L
5)	Turbidité :	2756 FAU

Le tableau 6.7 nous montre les résultats obtenus après une flottation à l'air dissous en présence de zéolites modifiées avec un polyacrylamide MX et un phosphate le DTMPA.

Nous pouvons constater que la modification apportée à la zéolite ne permet pas d'accroître l'efficacité d'enlèvement des MES, des SD et du TOC comparativement à une flottation à l'air dissous sans zéolite. Les résultats avec les zéolites modifiées sont légèrement plus élevés que ceux obtenus avec la zéolite non modifiée. La méthode de modification (sous vide ou thermique) de la zéolite ne change pas les résultats obtenus.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux présentés par Bouffard [33] qui a démontré que l'efficacité d'enlèvement de la matière polluante avec des zéolites se situe au niveau des matières à faible poids moléculaire c'est à dire des acides gras et des acides résiniques. Malheureusement dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas vérifié le degré d'enlèvement de ces acides dans notre système.



Tableau 6.7 : Zéolites modifiées dans la flottation à l'air dissous

Traitement	Concentration ppm	MES mg/L	Solides Dissous mg/L	Carbone Total mg/L
Eau blanche de départ		1500	4500	658
Eau blanche de départ après flottation (FAD) sans additif		97	3915	443
Zéolite modifiée (zéolite/5% DTMPA)	300	315 ± 11	4110 ± 42	444 ± 2
	400	341 ± 26	4190 ± 42	431 ± 3
	500	393 ± 50	4160 ± 28	425 ± 23
	600	394 ± 24	4300 ± 22	428 ± 18
Zéolite modifiée (zéolite/2% MX40)	300	380 ± 70	4270 ± 99	498 ± 2
	400	441 ± 18	4330 ± 14	533 ± 11
	500	491 ± 20	4320 ± 170	505 ± 12
	600	501 ± 70	4440 ± 28	492 ± 19
Zéolite modifiée (zéolite/20% MX40)	300	121 ± 18	4253 ± 254	419 ± 20
	400	104 ± 4	4986 ± 31	449 ± 13
	500	133 ± 16	4920 ± 36	446 ± 3
	600	132 ± 23	5110 ± 60	448 ± 9
Zéolite modifiée* (zéolite/2% MX40)	300	103 ± 4	4840 ± 35	424 ± 15
	400	118 ± 35	5030 ± 156	427 ± 2
	500	122 ± 7	4920 ± 20	435 ± 13
	600	114 ± 16	4227 ± 234	382 ± 18
*Méthode thermique				

Le tableau 6.8 nous montre les résultats obtenus après une flottation à l'air dissous en présence de zéolites modifiés avec un polyacrylamide AF100 et sa comparaison avec la bentonite activée.

**Tableau 6.8 : Zéolites modifiées et bentonite dans la flottation à l'air dissous**

Traitement	Concentration ppm	MES mg/L	Solides Dissous mg/L	Carbone Total mg/L
Eau blanche de départ		1500	7500	726
Eau blanche de départ après flottation (FAD) sans additif		127	6293	498
Bentonite activée	300	41 ± 9	6500 ± 25	502 ± 27
	400	56 ± 9	6553 ± 31	479 ± 22
	500	68 ± 4	6560 ± 53	506 ± 12
	600	63 ± 9	6620 ± 92	492 ± 15
Zéolite modifiée (zéolite/5% AF100)	300	68 ± 2	6340 ± 87	524 ± 22
	400	85 ± 6	6573 ± 31	471 ± 28
	500	109 ± 14	6500 ± 40	488 ± 31
	600	127 ± 13	6493 ± 60	557 ± 123
Zéolite modifiée (zéolite/10% AF100)	300	106 ± 23	6330 ± 212	496 ± 25
	400	136 ± 26	6540 ± 198	473 ± 23
	500	144 ± 16	6520 ± 113	459 ± 9
	600	131 ± 38	6850 ± 99	480 ± 6
Zéolite modifiée (zéolite/20% AF100)	300	167 ± 48	5750 ± 976	494 ± 6
	400	107 ± 10	6990 ± 513	498 ± 47
	500	110 ± 7	6660 ± 424	465 ± 28
	600	136 ± 15	6880 ± 500	487 ± 22

Dans cette seconde partie, nous avons employé une seconde eau industrielle car la décomposition bactérienne de notre première eau avait réduit sa composition initiale, la

différence entre les deux eaux se situe au niveau des solides dissous, 7500 mg/L au lieu de 4500 mg/L.

La modification de la zéolite a été effectuée avec un polyacrylamide AF100, contrairement au MX40, il possède une charge anionique.

Comme nous pouvons le constater, le changement de charge n'accroît pas de façon significative le degré d'enlèvement des solides dissous et du carbone organique. La légère hausse des solides dissous et du carbone organique après flottation est sans doute attribuable au AF100 qui a diffusé dans l'eau pendant la flottation. Pour les modifications apportées, le pourcentage indiqué est le pourcentage de polymère que nous avons utilisé pour la modification, le degré de fixation n'a pas été déterminé, il se peut donc qu'il y ait quelques variations dans nos résultats. Pour les prochaines études, une détermination du contenu en carbone sur la zéolite devrait être faite par TOC en milieu solide ou par analyse thermogravimétrique (TGA) pour déterminer la partie organique de la zéolite.

Dans les conditions utilisées, la bentonite activée surpasse les zéolites en terme de réduction des MES. Selon la littérature, la bentonite activée peut également réduire les particules colloïdales de 50 à 75% selon le dosage bentonite/polymère [35].

## CHAPITRE 7

### CONCLUSIONS

#### 7.1 CONCLUSIONS

Les résultats obtenus démontrent que la flottation à l'air dissous est efficace pour réduire les matières en suspension. L'incorporation de zéolite ou de zéolite modifiée à la flottation, ne nous permet pas d'améliorer le niveau d'enlèvement des matières en suspensions. Par contre, les résultats obtenus sont encourageants lorsque l'on utilise la zéolite dans le système pour réduire le niveau de déchets anioniques présents dans l'eau d'un procédé industriel. La zéolite joue un rôle important de séquestration des ions métalliques présent dans l'eau. Leur séquestration permet donc d'éviter leur accumulation dans le circuit d'eau et ainsi peut permettre de prévenir la formation de dépôts qui sont généralement néfaste à la fabrication du papier. L'addition de la zéolite permet de réduire le contenu en ions manganèses de 70% quel que soit le pH.

En ce qui concerne la réduction des solides dissous et du carbone organique total, la présence de zéolites ou de zéolites modifiées avec un polymère anionique (AF100) ou cationique (MX40) ne permet pas de diminuer significativement ces deux paramètres. Par contre la demande cationique subit une très légère diminution en présence de la micro-particule.

Les flocculants à base de polyacrylamide (MX, et autres) nous ont permis d'atteindre les meilleures performances de clarification de notre eau industrielle. Les résultats obtenus sont fort encourageants, la venue sur le marché de polyacrylamide modifié nous laisse entrevoir des possibilités de traitement des eaux pour le système zéolite/polyacrylamide. Les conditions d'opération, le type de zéolite, la dimension des pores et le flocculant devront par contre être évalués.

Dans le traitement des eaux résiduaires, la technologie de flottation à l'air dissous en présence de microparticules demeure une technologie d'avenir.

## CHAPITRE 8

### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- Kajasvirta, R.; « Supercoagulation in the Control of Wet end Chemistry by Synthetic Polymer and Activated Bentonite », TAPPI short course, Advanced topics en wet end chemistry, p. 25-38 (1997).
- 2- Sain, M., Daneault, C., « Improved Peroxide Bleaching of Deinked ONP with Zeolite Based Replacement Chemicals », Appita Journal, 50 (1); 61-67 (1997)
- 3- Leonhardt, W., Schmidt, K., Suess, H. U., Glaum, H., "Used of Zeolites in Peroxide Bleaching of Pulp" German Patent No. DE4118899, October (1992).
- 4- Corma, A., Martinez, A., « Zeolites and Zeotypes as Catalyst », Advanced Materials, 7 (2) ; 137-144 (1995).
- 5- Moore, E., Smart, L., " Introduction à la chimie du solide" 1<sup>ière</sup> edition, Masson, Paris, p. 357 (1997).
- 6- Bouffard, S. C., Duff, S. J.B, Vinje, M. G., « Use a Tailored Minerals for the Treatment of a Model Thermomechanical Paper Mill Whitewater. » 84<sup>th</sup> annual meeting. Technical section CPPA, Montréal, p. A1-A5 (1998).
- 7- Bolick, T., Yolton, J., « The Role of Engineering in Water Conservation », Tappi J., 79 (12); 125-127 (1996).
- 8- Krotcheck, A.W., Künster, K., Peter, W., « Lenzing's Way to Closed Loop Operation, a Review and Preview. », TAPPI Press, Anthology of Published Papers, Environmental Issues and Technology in pulp and paper, p. 211-215 (1994).
- 9- Panchapakesan, B., « Closed White Water System Designs », TAPPI Press, Anthology of published papers, Environmental Issues and Technology in the pulp and paper industry, p. 161-167 (1994).
- 10- Lombardo, G., Nivelon, S., Pisicchio, J.L., Suty, H., « Recycling of ECF Bleaching Plant Effluents Cleaned by Coagulation/floculation », TAPPI Proceedings, 1997 Pulping conference, p. 1131-1134 (1997).
- 11- Gleadow, P., Lownertz, P., Hastings, C., « Towards the Closed-Cycle Bleached Kraft Mill; Metal Management for Closed-Cycle Bleached Hardwood Kraft Mill», TAPPI Press, Anthology of published papers, Environmental Issues and Technology in the pulp and paper industry, p. 191-199 (1994).

- 12- Fiskari, J., Gullichsen, J., Niemelä, K., Lindholm, C. A., Vuorinen, T., « Effluent Closure of Softwood Pulp TCF Bleaching », ISWPC, p. 2.1-2.5 (1997).
- 13- Ramamurthy, P., Wearing, J. T., « System Closure : A Canadian Perspective », 84th annual meeting. Technical section CPPA, Montréal, p. A215-A222 (1998).
- 14- Albert, R. J., «The ffluent-free Bleached Kraft Pulp Mill Technical and Economic Considerations», TAPPI Press, Anthology of published papers, Environnemental Issues and Technology in the pulp and paper industry, p. 169-176 (1994).
- 15- Kinstrey, R. B., « Cost Implications for a Closed Cycle Deinking Facility », Tappi J., 79 (12); 128-134 (1996).
- 16- Zhang, X., Beatson, R. P., Cai, Y. J., Saddler, J. N.,« Accumulation of Specific Dissolved and Colloidal Substance During White Water Recycling Affects Paper Propertites», JPPS 25 (6); 206-210 (1999).
- 17- Lenoir, F. X., « Eau en circuit fermé : c'est possible », La Papeterie, no 183, octobre, p. 37-39 (1994).
- 18- Hamiaux, F., Mantha, I., Noreau, S., Piché, C., Rioux, S., Tremblay, H., « Enlèvement des solides dissous en vue de la fermeture des circuits d'eau dans une usine de papier», 84th annual meeting. Technical section CPPA, Montréal, p. A233-A235 (1998).
- 19- Pichon, M., « La fermeture des circuits dans l'industrie des pâtes et papiers : Impact sur le procédé et le produit ». A.I.P.P. 50 (03) ; 81-86 (1996).
- 20- Perrin, R., Scharff, J. P., « Chimie Industrielle », Chapitre VII, éditeur Masson, p. 1021-1035 (1993).
- 21- Lévesque, M., « Le recyclage et le desencrage des papiers et cartons », chapitre 5, ed. Centre collégial de développement de matériel didactique, p. 43-44 (1999).
- 22- Hoel, H., Mosbye, J., « Colloidal and Dissolved TMP Component Removals by Inorganic trash Catchers », ISWPC, p. 11-15 (1997).
- 23- Degrémont, « Mémento technique de l'eau ». Tome 1, Chapitre 3, ed. Degrémont, p. 171-177 (1989).
- 24- Carre, B., « Dissolved Air Flotation of Process Water in Flotation Deinking », TAPPI proceedings, 1991 Environnemental Conference, p. 179-183 (1991).
- 25- Gyure, D. C., « Set Realistic Goals for Cross-Flow Filtration », Chemical Eng. Progress, November, 60-66 (1992).

- 26- Keselica, D. S., « Chemical Process Aids for the Deinking Plant : Antiscalant and flocculant », TAPPI Proceedings, 1992 Environmental Conference, p. 445-450 (1992).
- 27- Sunberg, A., Ekman, R., Holmbom, B., Grönfors, H., « Interaction of Cationic Polymers with Components in Thermomechanical Pulp Suspensions », *Paperi ja Puu* 76 (9); 593-598 (1994).
- 28- Alfano, J. C., Carter, P. W., Whitten, J. E., « Use of Scanning Laser Microscopy to Investigate Microparticle Flocculation Performance », *J. Pulp Paper Sci.*, 25 (6); J189-J195 (1999).
- 29 Denis, M., Doucet, J. P., « Le conditionnement des eaux industrielles », 9th ed., Betz Handbook of Industrial Water Conditioning, Chapitre 37, 307-311 (1993)
- 30- Rao, R., Stenius, P., « The Effect of Flotation Deinking Chemicals on Bubble Formation », *J. Pulp Paper Sci.*, 25 (5); J156-J159 (1998).
- 31- Sain, M., Grondin G., Daneault, C., « Zéolite Microparticules in Flotation Deinking and its Effect on System Closure », 84th annual meeting. Technical section CPPA, Montréal, p. A293-A297 ( 1998).
- 32- Grondin, G., « Recyclage du vieux papier journal avec les zéolites », Mémoire de maîtrise en sciences des pâtes et papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, 77 pages, décembre (1998).
- 33- Bouffard, S. C., Sheldon, J. B. D., « White Water Treatment Using Organically Tailored Heulandite Minerals », *Tappi J.*, 82 (7); 178-184 (1999).
- 34- Smart, L., Moore, E., « Solid State Chemistry- An introduction », Chapter 7, second edition, ed. Chapman & Hall, p.238-270 (1995).
- 35- Wold, D., « High Stakes in Wet-End Battle », *Pulp and Paper Process News*, No 4, p. 2-5 (199).
- 36- Kajasvirta, R., « Supercoagulation in the Control of Wet End Chemistry by Synthetic Polyner and Activated Bentonite », *Tappi Short Course, Advanced Topics in Wet End Chemistry*, p. 35-38 (1996).
- 37- Schmidt, S., R., Launsby, R. G., « Understanding Industrial Designed Experiments », 4<sup>th</sup> edition, ed. Air Academic Press, Chapitre 3, p.3.1- 3.62 (1998).
- 38- Wearing, J. T., Barbe, M. C., Ouchi, M. D., *J. Pulp Paper Sci.* 11 (4); J-113 (1985).



- 39- Gagnon, D., Lavallée, H. C., « Étude des traitements physico-chimiques », Rapport d'étude pour la compagnie Cascades, 20 pages (1995).
- 40- Rao, R., Stenius, P., « The effect of flottation deinking chemicals on bubble formation », J. Pulp Paper Sci., 24 (5); J156-J159 (1998).
- 41- Bourassa, C., Diamond, M., Sain, M., Daneault, C., « Mill System Closure and Trash Catching Porous Fillers in Papermaking », soumis à Tappi.